# Herstellung und Eigenschaften gemischt aliphatisch und aromatisch substituierter Sauerstoffradikale (Aroxyle)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

ANTON SCHICK
aus Ravensburg

1962

7142

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549606_0002

# Herstellung und Eigenschaften gemischt aliphatisch und aromatisch substituierter Sauerstoffradikale (Aroxyle)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Anton Schick.

aus Ravensburg

1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 15.Februar 1962

Dekan: Professor Dr. Werner B r a u n b e k

1. Berichterstatter: Professor Dr. Eugen M ü l l e r

2. Berichterstatter: Professor Dr. Heinrich H e l l m a n n

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. E u g e n  M ü l l e r,

Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich für die vielseitige Förderung und Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden liess, sowie für sein stetes Interesse meinen herzlichsten Dank aussprechen.

# Inhaltsübersicht

Seite

## Theoretischer Teil

A. Einleitung und Problemstellung

I. Aliphatisch, aromatisch und gemischt aliphatisch-aromatisch substituierte Aroxyle

a) Aliphatisch und aromatisch substituierte Aroxyle . . . . . 10

1. Das 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1) als Prototyp aliphatisch substituierter Aroxyle . . . . . 11

2. Das 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) als Prototyp aromatisch substituierter Aroxyle . . . . . 13

b) Gemischt aliphatisch-aromatisch substituierte Aroxyle . . . . . 15

II. Theoretische Vorstellungen über den Einfluss einer p- bzw. o-ständigen Phenylgruppe . . . . . 16

B. Ausgangsphenole

I. Darstellung von 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (I) und 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (II) . . . . . 18

II. IR-Spektren der Phenole I und II . . . . . 19

C. Herstellung und Eigenschaften neuer Aroxyle

I. 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (III). . 20

a) Darstellung des 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (III) . . . . . 20

b) Physikalische Eigenschaften des 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (III)

1. IR-Spektren . . . . . 21

2. Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität . . . . . 22

3. EPR-Messungen . . . . . 23

Seite

c) Chemische Eigenschaften des 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (III)

1. Reduktion mit NaJ/Eisessig . . . . . 24
2. Verhalten gegen Sauerstoff . . . . . 24
3. Umsetzung mit β-Naphthol . . . . . 25
4. Umsetzung mit Fluorenonoxim . . . . . 26
5. Umsetzung mit Brom. . . . . 27

d) Chemische Eigenschaften des 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenols-(1) (I)

1. Nitrierung von I und Hydrolyse: Chinolbildung . . . . . 30
2. Nitrierung von I: Bildung von 3-Nitro-4-phenyl-6-tert.-butyl-benzochinon-(1,2) (VIII) . . . . . 31
3. Umsetzung von I mit Brom/Methanol: Chinolmethylätherbildung . . . . . 32

e) Konstitution und Reaktivität des 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (III) . . . 33

II. 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (X)

a) Darstellung des 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (X) . . . . . 35

b) Physikalische Eigenschaften des 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (X)

1. IR-Spektren . . . . . 35
2. Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität . . . . . 36
3. EPR-Messungen . . . . . 38

c) Chemische Eigenschaften des 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (X)

1. Selbstzersetzung . . . . . 39
2. Reduktion mit NaJ/Eisessig . . . . . 40
3. Verhalten gegen Sauerstoff . . . . . 40
4. Umsetzungen mit Phenolen . . . . . 41

α) Umsetzung mit 2,6-Di-tert.-butyl-phenol-(1) . . . . . 41

Seite

β) Umsetzung mit 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) . . . . . 42

γ) Umsetzung mit 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyl-triphenylmethan (XIV) . . . . . 42

δ) Umsetzung mit 4-Cyclohexyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (XVI) . . . 45

ε) Umsetzung mit β-Thionaphthol . . . 47

ζ) Umsetzung mit Phenolen, die stabile Aroxyle bilden . . . . . 48

5. Umsetzungen mit Oximen

α) Umsetzung mit Fluorenonoxim . . . 49

β) Umsetzung mit 2,6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1,4)-monoxim-(4). . . 49

γ) Umsetzung mit Benzophenonoxim. . . 50

6. Umsetzung mit 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) . . . . . 51

7. Umsetzungen mit aromatischen Aldehyden. 53

α) Umsetzung mit Benzaldehyd . . . . 53

β) Umsetzung mit 4-Formyl-diphenyl. . 57

γ) Umsetzung mit 4-Nitrobenzaldehyd . 58

8. Umsetzung mit Methanol

α) Die Methanolreaktion . . . . . 59

β) Versuche zur Aufklärung der Methanolreaktion . . . . . 64

d) Chemische Eigenschaften des 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenols-(1) (II)

1. Nitrierung von II: Bildung einer chinoliden Nitroverbindung . . . . . 67

2. Umsetzung der chinoliden Nitroverbindung XXIX mit rauchender Salpetersäure: Bildung von 2-Phenyl-4,6-dinitro-phenol-(1) (XXX) . . . . . 68

e) Konstitution und Reaktivität des 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (X) . . . . 69

D. Umsetzung des 2,4,6-Triphenyl-phenoxyls-(1) mit Fluorenonoxim . . . . . 70

Seite

E. Die Bedeutung sterischer und mesomerer Effekte für die Aroxylstabilisierung . . . . . 73

Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . . 74

## Experimenteller Teil

A. Allgemeines . . . . . 78

B. Ausgangsphenole

I. Darstellung von 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (I) . . . . . 79

II. Darstellung von 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (II). . . . . 80

C. Herstellung und Eigenschaften neuer Aroxyle

I. 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (III)

a) Darstellung von III . . . . . 81

b) Magnetische Messungen von III bei 293°K . . 82

c) Chemische Eigenschaften von III

1. Umsetzung von III mit NaJ/Eisessig: Bildung von I . . . . . 82

2. Umsetzung von III mit Sauerstoff: Darstellung von IV . . . . . 83

3. Umsetzung von III mit β-Naphthol: Darstellung von V . . . . . 84

4. Umsetzung von III mit Fluorenonoxim: Darstellung von VI . . . . . 85

5. Umsetzung von III mit Brom/NaOH: Darstellung von VII . . . . . 86

d) Chemische Eigenschaften von I

1. Umsetzung von I mit konz. Salpetersäure und Hydrolyse: Bildung von VII. . . . . 87

2. Umsetzung von I mit konz. Salpetersäure: Darstellung von VIII . . . . . 88

3. Umsetzung von I mit Brom/Methanol: Darstellung von IX . . . . . 88

II. 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (X)

a) Darstellung von X

1. Darstellung einer benzolischen Lösung von X . . . . . 89

2. Darstellung des Dimeren von X (Xa) . . 90

Seite

b) Magnetische Messungen von X bzw. Xa bei 293°K 90

c) Chemische Eigenschaften von X

1. Selbstzersetzung . . . . . 91
2. Umsetzung von X mit NaJ/Eisessig: Bildung von II . . . . . 91
3. Umsetzung von X mit Sauerstoff: Darstellung von XI . . . . . 93
4. Umsetzungen von X mit Phenolen

α) Umsetzung mit 2,6-Di-tert.-butyl-phenol-(1): Darstellung von XII. . 94

β) Umsetzung mit 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1): Darstellung von XIII . . . . . 95

γ) Umsetzung mit 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyl-triphenylmethan (XIV)

αα) Darstellung von XIV . . . . . 95

ββ) Darstellung von XV . . . . . 96

δ) Umsetzung mit 4-Cyclohexyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (XVI)

αα) Darstellung von XVI . . . . . 97

ββ) Darstellung von XVII. . . . . 97

γγ) Dehydrierung von XVI mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung: Darstellung von XVII . . . . . 98

ε) Umsetzung mit β-Thionaphthol: Darstellung von XVIII . . . . . 99

5. Umsetzungen von X mit Oximen

α) Umsetzung mit Fluorenonoxim: Darstellung von XIX . . . . . 99

β) Umsetzung mit 2,6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1,4)-monoxim-(4): Darstellung von XX . . . . . 100

γ) Umsetzung mit Benzophenonoxim: Darstellung von XXI . . . . . 101

6. Umsetzung von X mit 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1)

α) Darstellung von 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) . . . . . 102

β) Darstellung von XXII . . . . . 102

Seite

7. Umsetzungen von X mit aromatischen Aldehyden

α) Umsetzung mit Benzaldehyd

αα) Darstellung von XXIII und XXIV . . . . . 103

ββ) Umsetzung des Lithiumsalzes von II mit Benzoylchlorid: Darstellung des Benzoats von II (XXIV) . . . . . 104

β) Umsetzung mit 4-Formyl-diphenyl

αα) Darstellung von 4-Formyl-diphenyl. . . . . 105

ββ) Darstellung von XXV . . . . . 105

γ) Umsetzung mit 4-Nitrobenzaldehyd: Darstellung von XXVI . . . . . 106

8. Umsetzung von X mit Methanol

α) Darstellung von XXVII . . . . . 107

αα) Katalytische Hydrierung von XXVII: Bildung von XXVIII und II . . . . . 109

ββ) Reduktive Spaltung von XXVII mit $NaBH_4$: Bildung von XXVIII und II . . . . . 110

γγ) Umsetzung von XXVIIIa mit II: Darstellung von XXVII . . . . 111

β) Versuche zur Aufklärung der Methanolreaktion

αα) Umsetzung von X mit Äthanol: Bildung von Acetaldehyd und II 112

ββ) Umsetzung von X mit Benzylalkohol: Bildung von Benzaldehyd und II . . . . . 112

d) Chemische Eigenschaften von II

1. Umsetzung von II mit konz. Salpetersäure: Darstellung von XXIX . . . . . 113

2. Umsetzung von XXIX mit rauchender Salpetersäure: Darstellung von XXX . . . . 113

3. Umsetzung von II mit rauchender Salpetersäure: Darstellung von XXI . . . . 114

D. Umsetzung von 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) mit Fluorenonoxim: Darstellung von XXXI . . . . . 115

Literaturverzeichnis . . . . . 116

# Theoretischer Teil

## A. Einleitung und Problemstellung

### I. Aliphatisch, aromatisch und gemischt aliphatisch-aromatisch substituierte Aroxyle

#### a) Aliphatisch und aromatisch substituierte Aroxyle

Mit der Darstellung des ersten kristallisiertern Sauerstoffradikals, des blauen 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls-(1) durch E.Müller und K.Ley[1] setzte eine intensive Bearbeitung dieser neuen Stoffklasse ein, die zunächst in zwei verschiedene Richtungen führte:

Die Arbeitskreise von E.Müller[2] und C.D.Cook[3] haben sich mit der Darstellung und Charakterisierung von Aroxylen beschäftigt, die sich bei der Dehydrierung von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol-(1) und ähnlichen stark sterisch gehinderten Phenolen bilden, welche sich vom 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol-(1) durch Ersatz o- bzw. p-ständiger tert.-Butylgruppen gegen nicht-aromatische Reste ableiten. Als Prototyp dieser Sauerstoffradikale hat das dreifach-aliphatisch substituierte blaue 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1) zu gelten.

Im Gegensatz dazu befassten sich K.Dimroth und Mitarbeiter[4] mit der Untersuchung 2,4,6-aromatisch substituierter Aroxyle, als deren Prototyp das violettrote 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) zu betrachten ist.

Beide Arten von Aroxylen, die aliphatisch und die aromatisch substituierten, zeigen in ihrem chemischen Verhalten gewisse Unterschiede, welche K.Dimroth[4] veranlassen, seine „mesomeriestabilisierten Sauerstoffradikale" als neuartigen Radikaltyp aufzufassen und gegen den Müller-Cook'schen Radikaltyp abzugrenzen.

Einleitend sollen beide Typen unter Herausstellung ihrer charakteristischen Gegensätze beschrieben werden.

1. Das 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1) als Prototyp aliphatisch substituierter Aroxyle

Die Existenz des „blauen Aroxyls" hängt sehr wesentlich von sterischen Faktoren ab, da die 2,4,6-ständigen tert.-Butylgruppen durch ihre grosse räumliche Ausdehnung eine mögliche Assoziation verhindern. Im Einklang damit ergibt die magnetische Messung einen Paramagnetismus, der dem für ein monomeres Radikal zu erwartenden Wert entspricht. Zu dieser äusseren sterischen Stabilisierung kommt eine innere mesomere Stabilisierung folgender Art hinzu:

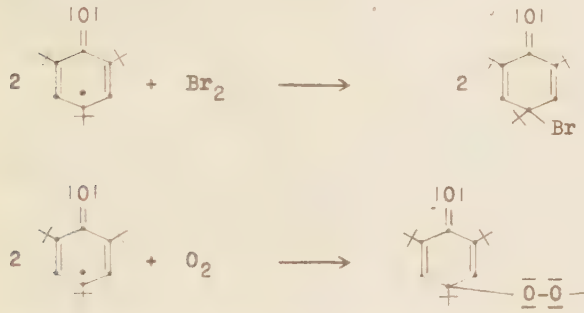
Aroxyl- α-Ketomethyl- γ-Ketomethyl- polare Form

+ = tert.-Butyl

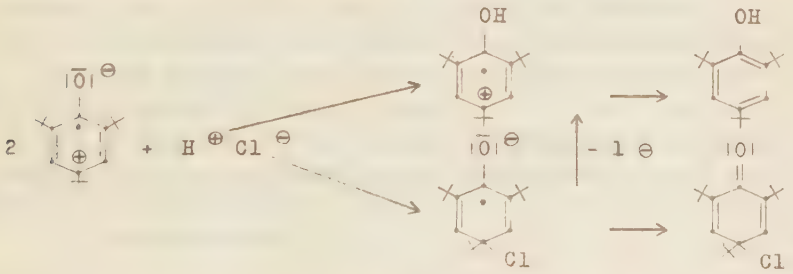
Mit diesen Formulierungen steht das chemische Verhalten des „blauen Aroxyls" in bester Übereinstimmung; es kann sowohl als Sauerstoffradikal aus der Aroxylform als auch als Kohlenstoffradikal aus einer der Ketomethylformen heraus reagieren. Die Beteiligung polarer Radikalformen an der Mesomerie ergibt sich aus dem EPR-Spektrum (vgl.S.16/17). Aus diesen Gründen ist die Bezeichnung „Sauerstoffradikal" wie in allen analogen Fällen bis zu einem gewissen Grade problematisch.

Reaktionen aus der Aroxylform heraus finden mit Wasserstoff, entweder bei katalytischer Hydrierung[1] oder bei der Umsetzung mit dehydrierbaren Verbindungen[1)5)] statt. Aus dem „blauen Aroxyl" entsteht dabei in quantitativer Ausbeute 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol-(1). Eine weitere Umsetzung nach der Aroxylform erfolgt mit metallorganischen Verbindungen[1] wobei Phenolate gebildet werden. Bei allen anderen untersuchten Umsetzungen entstehen Verbindungen, bei denen sich ein Rest an den Kohlenstoff (im

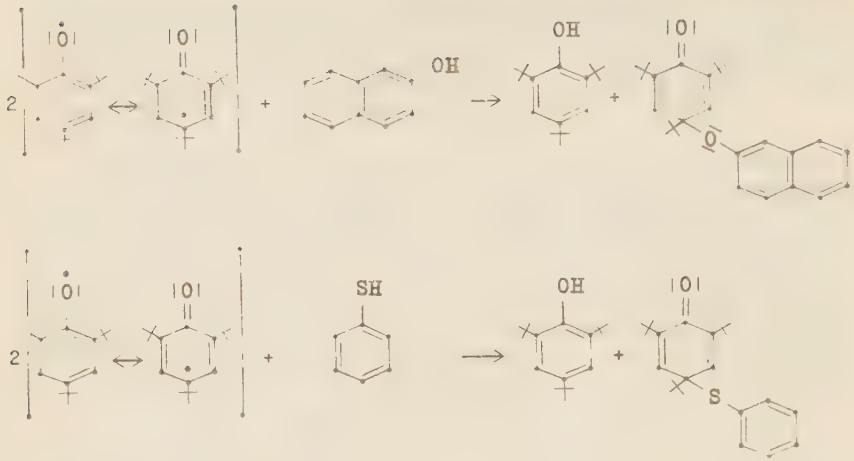
allgemeinen an das C-Atom 4) addiert hat. Beispiele für diese aus einer der Ketomethylformen heraus erfolgende Reaktionsweise sind die Umsetzungen des „blauen Aroxyls" mit Brom[6] und Sauerstoff[1]:



Bei den Disproportionierungsreaktionen des „blauen Aroxyls" entstehen gleichzeitig Phenol und chinolide Verbindung. Die Umsetzung mit konz. Salzsäure[7] lässt sich nach einem ionischen Mechanismus deuten, wobei eine polare Struktur des „blauen Aroxyls" als reaktive Form zugrunde liegt:

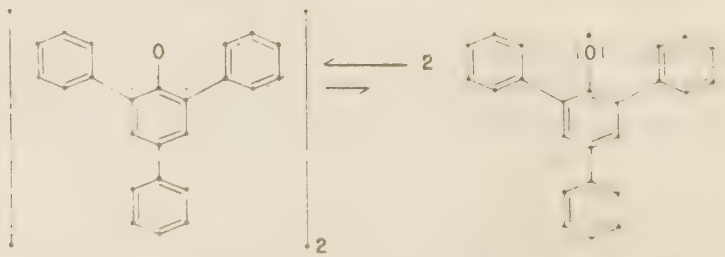


Die Umsetzung mit Phenolen[8] und Thiophenolen[9] hingegen verläuft radikalisch, wobei das Aroxyl sowohl aus der Aroxyl- als auch aus der chinoliden Ketomethylform heraus reagiert:



2. Das 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) als Prototyp aromatisch substituierter Aroxyle

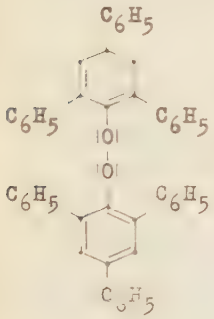
Durch Austausch der durch ihre Raumerfüllung eine Assoziation verhindernden tert.-Butylreste des „blauen Aroxyls" gegen die grossen mesomeriefähigen Phenylgruppen gelangt man zum 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1). Dieses liegt in festem Zustand als farbloses, diamagnetisches Dimeres vor, welches sich in Lösung in einem sich momentan einstellenden reversiblen Dissoziationsgleichgewicht mit seinem violettroten, paramagnetischen Monomeren befindet.



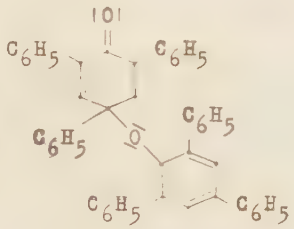
farblos, diamagnetisch, dimer

violettrot, paramagnetisch, monomer

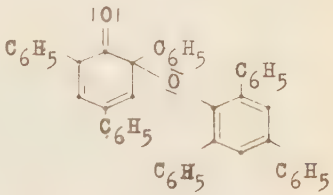
Das Dimere wurde von K.Dimroth[4] zunächst in Anlehnung an Arbeiten von St.Goldschmidt[10] als aromatisches Peroxyd a formuliert. IR-Untersuchungen an dem Dimeren (chinolide Doppelbande bei 6 bzw. 6,1 µ) sprechen dagegen eindeutig für die Chinolätherstruktur b oder c :



a



b



c

Das ausschliessliche Vorliegen des Dimeren in fester Form und sein Vorherrschen in Lösungen, deren Konzentration grösser als $10^{-3}$ m ist, führt zu dem Schluss, dass Phenylgruppen einen geringeren sterischen Hinderungseffekt haben als tert.-Butylgruppen und dass durch Phenylsubstitution eine „sterische Öffnung" am Zentralkern eines Aroxyls eintreten kann.

Die Mesomerieeinflüsse der drei Phenylgruppen reichen also wie im Falle des Dissoziationsgleichgewichts[11]

Hexaphenyläthan $\rightleftharpoons$ 2 Trityl

noch nicht zu einer weitergehenden Dissoziation des radikalischen Monomeren aus.

Bei allen bisher bekannten Umsetzungen[4)12] des 2,4,6-Triphenyl-phenoxyls-(1) addiert der Sauerstoff den in Reaktion tretenden Rest; es bilden sich dabei Phenolderivate. Demnach reagiert die Verbindung offenbar stets aus der Aroxylform heraus. Chinolide Derivate des Aroxyls konnten bisher nicht erhalten werden . Lösungen des Radikals in Schwefelkohlenstoff sind stabil und gegen Sauerstoff völlig indifferent. Aus dieser Unfähigkeit, mit Sauerstoff zu reagieren, folgert K.Dimroth[4], dass eine

Reaktionsweise nach einer chinoliden Kohlenstoffradikalformel, welche zur Bindung an ein Kohlenstoffatom des Zentralkerns führen würde, überhaupt nicht stattfindet.

Der charakteristische Unterschied gegenüber dem „blauen Aroxyl" soll also darin bestehen, dass dieses sowohl als Sauerstoff- als auch als Kohlenstoffradikal reagieren kann, wogegen das 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) nur als Sauerstoffradikal Reaktionen eingeht.
Schliesslich ist das 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) ein weit stärkeres Dehydrierungsmittel als das „blaue Aroxyl". Diese Steigerung des Oxydationspotentials dürfte dem Substituenteneinfluss der elektronensaugenden Phenylgruppen zuzuschreiben sein.

b) Gemischt aliphatisch-aromatisch substituierte Aroxyle

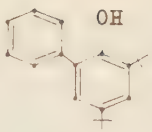
Das verschiedenartige chemische Verhalten des aliphatisch und des aromatisch substituierten Aroxyltyps legt eine Untersuchung gemischt aliphatisch-aromatisch substituierter Aroxyle nahe. Solche Aroxyle sind formal Übergangsglieder zwischen den beiden bereits beschriebenen Typen, und so interessiert vor allem, wie sie sich auf Grund ihres reaktiven Verhaltens zu jenen in Beziehung setzen lassen.

Eine eventuell mögliche Einordnung zwischen den beiden „reinen Typen" bei gradualler Abstufung der Eigenschaften liesse sich als Hinweis werten, dass es sich hier nicht um zwei völlig verschiedene Verbindungsklassen, sondern nur um Extremfälle ein und desselben Typs handelt.

Die Untersuchung gemischt aliphatisch-aromatisch substituierter Aroxyle stellt somit einen Beitrag zur Beantwortung der Frage dar, ob die Verschiedenheit des „blauen Aroxyls" vom 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) prinzipieller oder gradueller Art ist.

Daher befasst sich die vorliegende Arbeit im wesentlichen mit Verbindungen, die sich von den beiden Isomeren 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (I) und 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (II) ableiten:

I

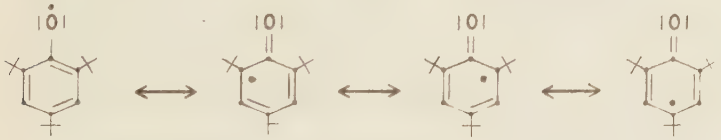



II

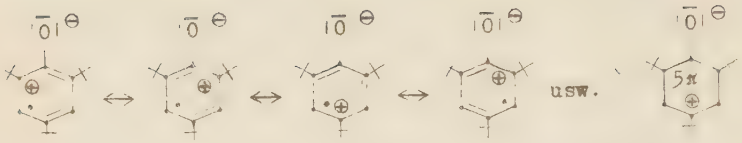
Diese beiden Phenole I und II entstehen formal aus 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol-(1) durch Austausch einer p- bzw. o-ständigen tert.-Butylgruppe gegen einen Phenylrest. Dementsprechend weisen beide noch bis zu einem gewissen Grade die sterischen und elektronischen Verhältnisse des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenols-(1) bzw. nach ihrer Dehydrierung zu den Aroxylen die des „blauen Aroxyls" auf. Diese müssen daher eingehender herausgestellt werden, um anschliessend hinsichtlich ihrer Veränderung unter dem Einfluss einer p- bzw. o-ständigen Phenylgruppe diskutiert zu werden.

## II. Theoretische Vorstellungen über den Einfluss einer p- bzw. o-ständigen Phenylgruppe

Aus der EPR-Messung verdünnter Lösungen des „blauen Aroxyls" ergibt sich, dass das freie Elektron eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den unsubstituierten Kernkohlenstoffen besitzt[2] Bezüglich der Mesomerie besagt dieser Befund, dass neben den „klassischen" mesomeren Strukturen



eine zwitterionische Radikalform an der Mesomerie beteiligt ist:




Tauscht man nun die p-ständige tert.-Butylgruppe des „blauen Aroxyls" gegen den mesomeriefähigen Phenylrest aus, so bedeutet dies eine erhebliche Erweiterung des ursprünglichen Konjugationssystems. Man kann dann auch erwarten, dass das Radikalelektron eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Phenylsubstituenten besitzt. Die Mitbeteiligung von Grenzstrukturen an der Mesomerie des Aroxyls, bei denen sich das freie Elektron an den unsubstituierten Kernkohlenstoffen des p-Substituenten befindet, müsste im EPR-Spektrum in einer zusätzlichen Aufspaltung der drei Linien des „blauen Aroxyls" durch Wechselwirkung des Elektrons mit den Kernspins der Substituenten wasserstoffe zum Ausdruck kommen.

Neben ihrem mesomeren Effekt entfaltet die Phenylgruppe einen starken elektronensaugenden induktiven[13a)] Effekt. Der Austausch der p-ständigen elektronenabstossenden tert.-Butylgruppe[13b)] gegen den Phenylrest müsste sich deshalb in einer partiellen Verringerung der Elektronendichte am Zentralkern und am Phenoxylsauerstoff auswirken, was gleichbedeutend wäre mit einer Erhöhung des Oxydationspotentials des neuen Aroxyls. Der sterische Effekt der Phenylgruppe ist nach G.H.Stillson[14)] dem der tert.-Butylgruppe vergleichbar. Dieser Anschauung stehen jedoch Befunde am 2',4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) entgegen, aus denen mit Sicherheit hervorgeht, dass Phenylgruppen sterisch weniger wirksam sind als tert.-Butylgruppen. Sterisch betrachtet führt demnach der Austausch zu einer geringeren räumlichen Abschirmung des C-Atoms 4, wodurch diese Kernstelle leichter zugänglich werden könnte.

Für den Ersatz einer o-ständigen tert.-Butylgruppe des „blauen Aroxyls" gegen einen Phenylrest gelten bezüglich der sterischen und induktiven Verhältnisse mit Abstufungen die gleichen Überlegungen. Dagegen dürfte der Mesomerieeinfluss der o-ständigen Phenylgruppe stark abgeschwächt sein, weil der

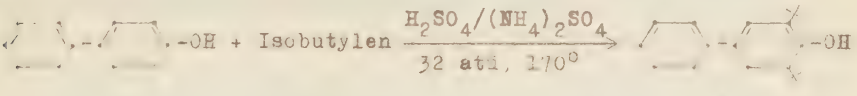
benachbarte Phenoxylsauerstoff ihre koplanare Einstellung zur Ebene des Zentralkerns verhindert und damit eine beträchtliche Verdrillung des Diphenyl-Konjugationssystems verursacht[15]. Die Beteiligung des o-ständigen Phenylsubstituenten an der Mesomerie des Aroxyls kann daher nur gering sein.

## B. Ausgangsphenole

### I. Darstellung von 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (I) und 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (II)

Die Darstellung von 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (I) und 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (II) erfolgte in Anlehnung an Vorschriften amerikanischer Patente[16][17], welche die technische Darstellung dieser und ähnlicher, als Antioxydantien verwendeten Phenole beschreiben.

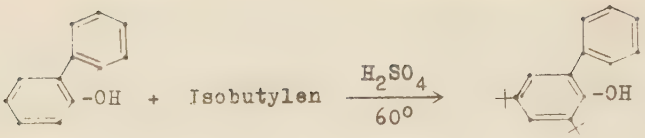
4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (I) wurde durch Alkylierung von 4-Hydroxy-diphenyl mit Isobutylen unter forcierten Bedingungen (28-32 atü, 160-170°) in 33-proz. Ausbeute erhalten.




I

Als Katalysator diente konz. Schwefelsäure, die zur Verringerung der Bildung von Polyisobutylen mit Ammonsulfat gesättigt wurde. Der gefundene Schmelzpunkt 101-102° stimmt mit den Angaben der Literatur[14] überein.

Im Gegensatz zur Darstellung von I findet die Alkylierung von 2-Hydroxy-diphenyl mit Isobutylen zu 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (II) bereits bei 60° unter Normaldruck statt. Der Schmelzpunkt der in 56-proz. Ausbeute erhaltenen Verbindung II beträgt 57-58° (Lit.-Schmp. 56-67° [14])




II

Aus den Darstellungsbedingungen von I ergibt sich, dass die elektrophile Substitution von Phenol durch eine p-ständige Phenylgruppe sehr erschwert wird. Darin kommt der elektronensaugende Effekt des p-Phenylsubstituenten zum Ausdruck, durch welchen der Zentralkern positiviert wird. Dadurch werden die Kernstellen 2 und 6 wegen der schwereren Verfügbarkeit der Elektronenpaare für die elektrophile Substitution desaktiviert. Bei einem o-ständigen Phenylsubstituenten ist, wie die Darstellung von II zeigt, eine derartige Desaktivierung des Kerns kaum bemerkbar. Somit zeichnet sich eine Stellungsabhängigkeit des Substituenteneinflusses der Phenylgruppe deutlich ab.

## II. IR-Spektren der Phenole I und II

Die OH-Gruppen der beiden Ausgangsphenole sind stark sterisch gehindert. Dementsprechend tritt in den IR-Spektren von I und II die für sterisch gehinderte Phenole charakteristische Bande bei 2,8 μ auf[18].

Abb.1 IR-Spektrum von I

Abb.2 IR-Spektrum von II

## C. Herstellung und Eigenschaften neuer Aroxyle

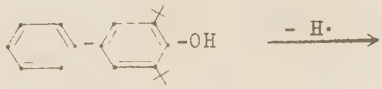
### I. 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (III) [19]

Vor Beginn meiner Arbeit zur Darstellung und Untersuchung dieses Aroxyls hatten J.E.Wertz und Mitarbeiter[20] dessen g-Faktor bestimmt, ohne irgendeine präparative Angabe zu machen. Während der vorliegenden Untersuchung berichteten W.R.Hatchard und Mitarbeiter[21] über die Umsetzung der in situ aus dem Phenol I freigesetzten Verbindung mit Butadien und Chloropren. Dabei konnten die genannten Autoren geringe Mengen dichinolider 1,4-Additionsprodukte des intermediär gebildeten Radikals an die beiden Diene isolieren, denen sie eine p-chinolide Struktur zuschrieben. Sie unternahmen jedoch keine Versuche, das Aroxyl in Substanz zu isolieren oder seine Eigenschaften näher zu charakterisieren.

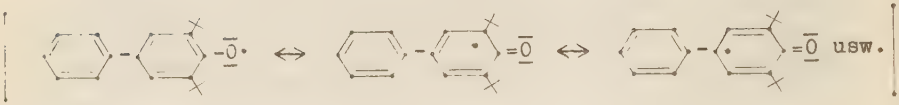
#### a) Darstellung des 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (III)

Dehydriert man eine benzolische Lösung des Phenols I mit einer wässrig-alkalischen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III), so färbt sich das organische Solvens augenblicklich braunstichig tief violett. Die Isolierung des festen Stoffes gelingt unter Einhaltung der im Versuchsteil angegebenen Bedingungen. Man er-

hält eine schwarzviolette kristalline Verbindung III :




I




III

b) Physikalische Eigenschaften des 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (III)

1. IR-Spektren

Abb.3 IR-Spektrum von III

Im IR-Spektrum des in Substanz isolierten Radikals III findet sich keine Hydroxy-Bande. Ebenso tritt die chinolide Doppelbande nur andeutungsweise auf. Dagegen ist die für Aroxyle offenbar charakteristische Bande bei 6,4 µ stark ausgeprägt. Diese Befunde weisen auf das Vorliegen eines weitgehend monomeren Radikals hin. Untersucht man Proben von III, die einige Tage unter Stickstoff aufbewahrt wurden, so findet man die für sterisch gehinderte Phenole charakteristische Bande bei 2,8 µ. Bei der

Selbstzersetzung des freien Radikals tritt demnach als eines der Zersetzungsprodukte ein sterisch gehindertes Phenol auf.

Werden verschieden konzentrierte Lösungen des Radikals III in $CCl_4$ IR-spektroskopisch untersucht, so lässt sich keine Zunahme der Radikalbandenabsorption auf Kosten der schwach angedeuteten chinoliden Bande feststellen. Diese ist also offensichtlich nicht einem chinoliden Dimeren des Radikals zuzuordnen. Auf Grund der IR-Spektren ergibt sich somit kein Anhaltspunkt für das Vorliegen eines Gleichgewichts des freien Radikals mit einem dimeren Chinoläther.

2. Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität

Zur magnetischen Messung nach der Gouyschen Methode gelangten zwei Proben des festen Radikals III, die aus verschiedenen Ansätzen gewonnen wurden, sowie eine 10,4-proz. benzolische Lösung einer dieser Proben. Gleichzeitig mit der magnetischen Messung wurde der Dehydrierungsgrad der beiden Proben durch jodometrische Titration bestimmt. Die ermittelten Ergebnisse sind in der nachstehenden Übersicht zusammengefasst.

| Probe | Dauer der Isolierung (Stdn.) | Radikalgehalt bei Raumtemperatur in % | Dehydrierungsgrad in % (jodometrisch) |
|---|---|---|---|
| fest | 25 | 87 | 88 |
| 10,4-proz. benzol.Lsg. | 25 | 88 | |
| fest | 48 | 78 | 76 |

Zur Isolierung der ersten Probe waren 25 Stunden erforderlich. Ihre magnetische Messung ergab einen Paramagnetismus, der einem Radikalgehalt von 87 % entspricht. Eine aus dieser Probe hergestellte 10,4-proz. benzolische Lösung zeigt einen Radikalgehalt von 88 %, d.h. also, man findet im festen Stoff und in der Lösung innerhalb der Fehlergrenze den gleichen Radikalgehalt. Daraus lässt sich im Einklang mit dem Ergebnis der IR-Untersuchung schliessen, dass keine Gleichgewichte der Art

2 Radikale $\rightleftharpoons$ Dimeres vorliegen, sondern dass die empfindliche Substanz sich relativ rasch bei der zeitraubenden Herstellung zu zersetzen beginnt. Dafür spricht auch, dass die magnetische Messung der zweiten Probe, deren Isolierung 48 Stunden beanspruchte, nur noch 78 % Gehalt an freiem Radikal ergab. Als Ergebnis der magnetischen Messungen kann man also feststellen, dass III im festen sowie im gelösten Zustand ein freies Radikal ist, wenngleich seine Unbeständigkeit die Gewinnung von Präparaten mit noch höherem Radikalgehalt sehr erschwert.

3. EPR-Messung

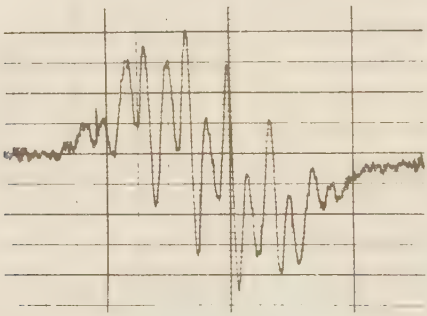


Abb.4 EPR-Spektrum von III

Im EPR-Spektrum benzolischer Lösungen des Radikals III treten mindestens 13 Linien auf. Aus der Tatsache, dass überhaupt Linien auftreten, lässt sich zunächst einwandfrei und in Übereinstimmung mit der magnetischen Messung schliessen, dass wirklich ein freies Radikal vorliegt. Ferner zeigt die starke Aufspaltung der Resonanzabsorption von III, dass das Radikalelektron eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit im p-ständigen Phenylrest haben muss (vgl. dazu das EPR-Spektrum des Triphenylmethyls[22]

Am Grundzustand des 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (III) sind daher auch mesomere Formen unter Einbeziehung der 4-ständigen Phenylgruppe beteiligt. Eine genauere Zuordnung des Elektrons zu bestimmten C-Atomen des Phenylsubstituenten kann

nicht getroffen werden. Hierzu müsste die Zahl der Aufspaltungen durch sukzessiven Ersatz der Wasserstoffe des Phenylsubstituenten, z.B. gegen Chlor, verkleinert werden. Die Bestimmung des g-Faktors von III steht in bester Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur (gef. 2,0043 ± 0,0005; Lit.[20] 2,0043).

c) Chemische Eigenschaften des 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (III)

1. Reduktion mit NaJ/Eisessig

Lösungen des Radikals III machen aus NaJ/Eisessig augenblicklich Jod frei. Bei der in üblicher Weise[1] sofort nach der Dehydrierung zum Radikal III durchgeführten jodometrischen Titration erhält man eine Jodausscheidung, die auf einen Dehydrierungsgrad von 96-98 % hinweist. Als einzig fassbares Reaktionsprodukt dieser Reduktion liess sich die der ausgeschiedenen Menge Jod äquivalente Menge Phenol I praktisch quantitativ zurückgewinnen.

Die Titration der zur magnetischen Messung gelangten Proben des in fester Form isolierten Radikals III ergab Dehydrierungsgrade, die innerhalb der Fehlergrenze den durch magnetische Messungen ermittelten Radikalgehalten entsprechen (S.22).

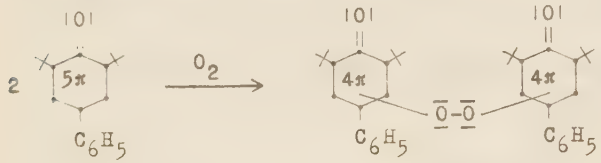
Dies beweist, dass durch jodometrische Titration nicht nur der Dehydrierungsgrad des Phenols I, sondern der tatsächliche Radikalgehalt erfasst wird und kein potentielles Radikal in dimerer Form vorliegt.

2. Verhalten gegen Sauerstoff

Das Radikal III ist sowohl in festem Zustand als auch in Lösung luftempfindlich. Feste Proben von III nehmen an der Luft im Laufe von mehreren Tagen eine hellgelbe Farbe an. Allerdings ist III bei weitem nicht so luftempfindlich wie das „blaue Aroxyl". Unter vergleichbaren Bedingungen wird eine benzolische Lösung von III beim Durchsaugen von Luft innerhalb von 8 Stunden entfärbt, während die Lösung des „blauen Aroxyls" bereits nach 30 Minuten entfärbt ist[23]. Aus den entfärbten Lösungen von III lässt sich eine fast farblose Substanz IV isolieren, die aus NaJ/Eisessig

momentan Jod in Freiheit setzt. Die analytischen Werte, die Mol.-Gewichtsbestimmung und das IR-Spektrum (chinolide Doppelbande bei 6,05 bzw. 6,12 μ) stehen mit der Struktur eines dichinoliden Peroxyds in Übereinstimmung.

Mit Sauerstoff findet also folgende Umsetzung statt:

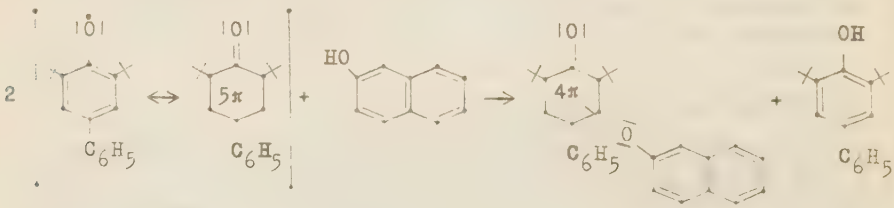


III IV

Die Formulierung von IV soll zum Ausdruck bringen, dass eine Entscheidung zwischen o- und p-chinolider Struktur nicht sicher getroffen werden kann.

3. Umsetzung mit β-Naphthol

In Analogie zu früheren Arbeiten[8] reagieren Lösungen des Radikals III mit Phenolen, die selbst keine stabilen Aroxyle bilden, unter Chinolätherbildung, wobei Entfärbung der Aroxyllösung eintritt. Die Umsetzung von III mit β-Naphthol wurde näher untersucht. Man erhält unter den im Versuchsteil beschriebenen Bedingungen den erwarteten Chinoläther V, dessen Bildung man wie folgt formulieren kann:



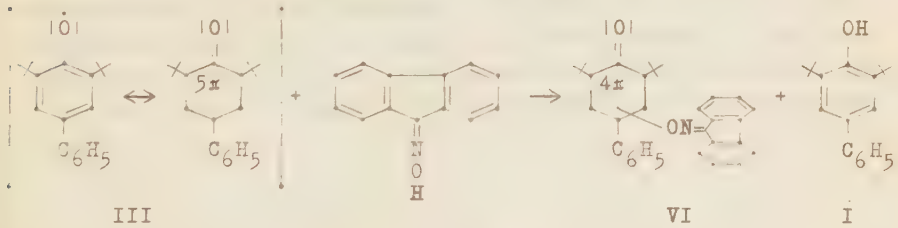
III V I

In Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitution eines Chinoläthers zeigt das IR-Spektrum der Verbindung V bei 6 μ eine starke Bande, die auf die Carbonylgruppe bzw. das chinolide System zurückzuführen ist. Daneben erscheinen bei 8 und 10,2 μ zwei für aromatische Äther charakteristische Banden.

Eine $10^{-3}$ m benzolische Lösung von V weist im EPR-Spektrum die gleiche Aufspaltung wie das Radikal III auf. Das Auftreten des zweiten Dissoziationsproduktes, des instabilen β-Naphthoxyls, kann im EPR-Spektrum nicht festgestellt werden. Auf Grund der Messergebnisse der paramagnetischen Resonanzabsorption kann man also schliessen, dass in unpolaren Lösungsmitteln der Chinoläther V unter Homolyse in geringem Umfange in Aroxyle dissoziiert.

## 4. Umsetzung mit Fluorenonoxim [24)]

Durch Umsetzung des „blauen Aroxyls" mit Oximen lassen sich chinolide Oximäther darstellen. Analog verläuft die Reaktion mit dem Radikal III im Mol.-Verhältnis 2 Aroxyl : 1 Oxim, die sich nach Art einer Titration durchführen lässt. Dazu wird ein Oxim, wie z.B. Fluorenonoxim, tropfenweise mit einer benzolischen Lösung des Radikals III versetzt, wobei schon in der Kälte bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes spontane Entfärbung eintritt. Aus dem Reaktionsgemisch lässt sich eine gelbe Verbindung isolieren, die den chinoliden Oximäther VI darstellt. Die Umsetzung ist folgendermassen zu formulieren:




III VI I

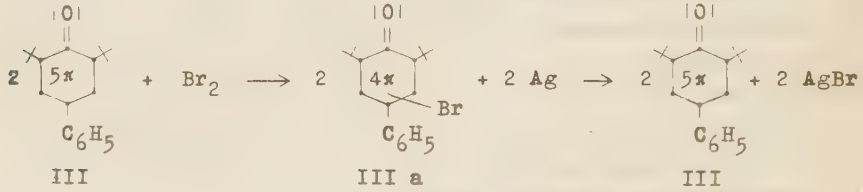
Die Analogie dieser Reaktion zur Chinolätherbildung durch Umsetzung mit Phenolen kommt dabei klar zum Ausdruck. Im IR-Spektrum von VI erscheint bei 6 μ die chinolide Bande, welche die beim Chinoläther V nicht aufgespalten ist. Damit lässt auch das IR-Spektrum auf eine konstitutionelle Ähnlichkeit der Verbindungen VI und V schliessen.

Nach Untersuchungen von B.Narr[25)] kommt solchen chinoliden Oximäthern die Struktur von Oxim-O-äthern zu.

5. Umsetzung mit Brom

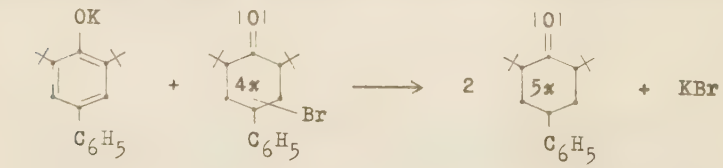
Versetzt man eine frisch hergestellte benzolische Lösung des Radikals III mit einer benzolischen Bromlösung, so hellt sich die Radikalfarbe auf und geht schliesslich in ein klares Orangegelb über. Beim Aufarbeiten der Lösung erhält man ein braunrotes Öl, welches sich beim Stehen immer dunkler färbt und nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Dass in dem braunroten Öl ein chinolides Bromderivat des Radikals III enthalten ist, lässt sich auf folgende Weise zeigen[6]:

Schüttelt man eine in Benzol gelöste Probe des Öls mit aktivem Silberpulver, so tritt die für das Radikal III charakteristische Färbung auf. Demnach hat folgende Reaktion stattgefunden:




III III a III

Daneben muss auch das Phenol I vorhanden sein, da beim Schütteln des Öls mit methanolischer Kalilauge als Folge einer Komproportionierungsreaktion[7] zwischen dem chinoliden Bromid IIIa und dem Kaliumsalz von I ebenfalls die Radikalfarbe auftritt:




K-Salz von I III a III

Dass das Gemisch noch ein weiteres Phenol enthält, zeigt das IR-Spektrum:

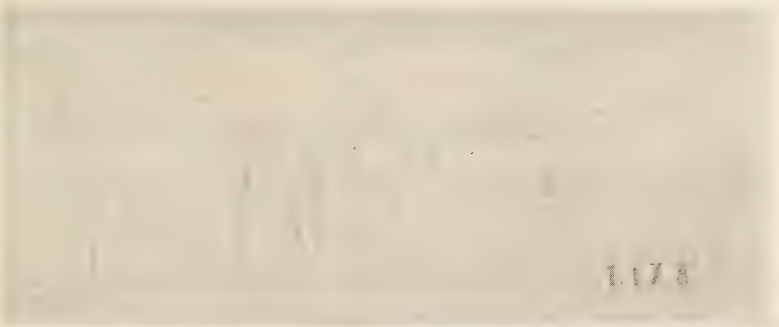
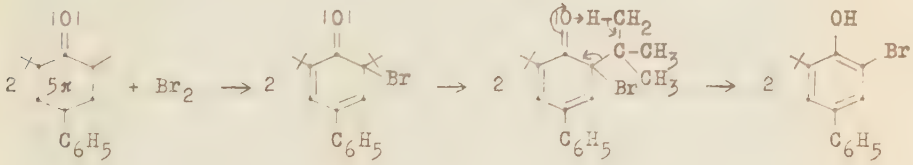


Abb.5 IR-Spektrum des Öls in $CCl_4$

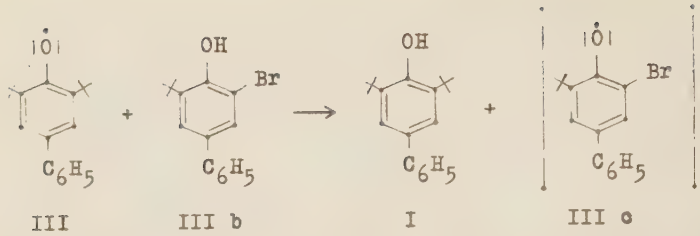
Neben der sterisch gehinderten OH-Bande bei 2,8 µ und der chinoiden Doppelbande bei 6,03 bzw. 6,15 µ findet sich eine zweite OH-Bande bei 2,9 µ, wie sie für ein sterisch weniger gehindertes Phenol charakteristisch ist. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesem sterisch weniger gehinderten Phenol um das 4-Phenyl-2-tert.-butyl-6-brom-phenol-(1), dessen Bildung auf folgende Reaktion zurückzuführen sein dürfte:



III IIIb

+ 2 $H_2C{=}C(CH_3)_2$

Ein Teil dieses Phenols IIIb könnte nun seinerseits von ursprünglich vorhandenem Radikal III unter Bildung von IIIc dehydriert worden sein, womit das Vorhandensein des Phenols I im Reaktionsgemisch seine Erklärung finden würde.



III III b I III c

Das intermediär gebildete instabile Aroxyl IIIc müsste sich anschliessend durch irgendwelche Folgereaktionen stabilisieren[26].

Dieses Beispiel zeigt die Vielfalt von Reaktionen auf, die schon bei dieser einfachen Umsetzung eintreten können und macht verständlich, warum die Darstellung einer chinoliden Bromverbindung bzw. ihre Isolierung aus dem Reaktionsgemisch nicht gelingt. Ausserdem wird an diesem Beispiel das intermediäre Auftreten eines o-chinoliden Bromderivates wahrscheinlich gemacht. Dies bedeutet aber, dass für chinolide Verbindungen, die sich vom Radikal III ableiten, neben einer sterisch günstigeren p-chinoliden Struktur eine o-chinolide durchaus in Betracht gezogen werden muss, die allerdings im Falle der chinoliden Bromverbindung instabil ist. Für die im Reaktionsgemisch vorliegende chinolide Bromverbindung IIIa muss deshalb eine p-chinolide Struktur angenommen werden. Dafür spricht auch, dass sich bei der zu ihrem weiteren indirekten Nachweis unter den im Versuchsteil näher beschriebenen Bedingungen durchgeführten alkalischen Verseifung eine Verbindung isolieren lässt, die mit dem auf anderem Wege dargestellten Chinol VII identisch ist, dem auf Grund der IR-spektroskopischen Befunde eine p-chinolide Struktur zukommt (S.30).

III a VII

d) Chemische Eigenschaften des 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenols-(1) (I)

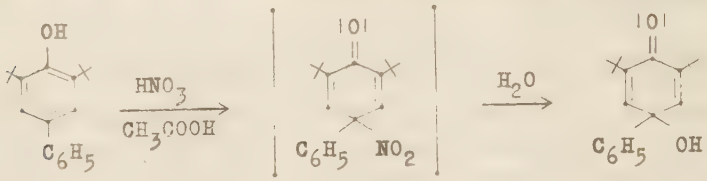
1. Nitrierung von I und Hydrolyse: Chinolbildung

Versuche, das Phenol I unter den gleichen Bedingungen wie das 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol-(1) in ein chinolides Nitroderivat[27] überzuführen, schlugen fehl. Führt man die Nitrierung durch Einwirkung von konz. Salpetersäure auf das in Eisessig gelöste Phenol I durch, unterbricht aber den Reaktionsablauf durch sofortige Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch, so erhält man ein rotes Öl, aus dem sich nach entsprechender Aufarbeitung eine in farblosen Nadeln kristallisierende Substanz VII isolieren lässt. Nach den analytischen Befunden, der Mol.-Gewichtsbestimmung und dem IR-Spektrum (Hydroxybande bei 2,9 µ, chinolide Doppelbande bei 6,05 bzw. 6,15 µ) handelt es sich bei dieser Verbindung um ein Chinol. Ausserdem lässt das IR-Spektrum mit grosser Sicherheit auf eine p-chinolide Struktur schliessen.

Abb.6 IR-Spektrum von VII

Bei o-chinolider Struktur des Chinols VII müsste nämlich die OH-Gruppe mit der benachbarten Carbonylgruppe cheliert sein, was sich im IR-Spektrum in einer starken Verbreiterung der OH-Bande, unter Umständen sogar in ihrem Verschwinden ausdrücken würde. Die Darstellung dieser Verbindung deutet auf die intermediäre Bildung einer p-chinoliden Nitroverbindung hin, die unter dem

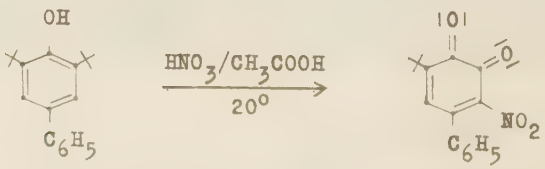
Einfluss der 4-ständigen Phenylgruppe ausserordentlich hydrolyse empfindlich ist und daher leicht in das Chinol VII übergeht.




I VII

2. Nitrierung von I: Bildung von 3-Nitro-4-phenyl-6-tert.-butyl-benzochinon-(1,2) (VIII)

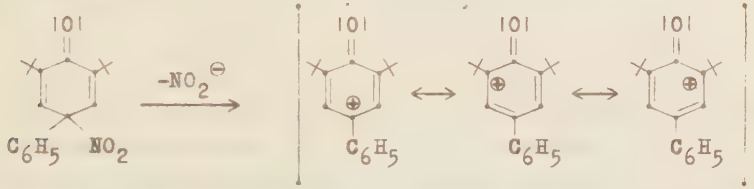
Wiederholt man nun die Nitrierung des Phenols I unter den gleichen Bedingungen, die bei Reaktionsabbruch durch Wasserzugabe zur Bildung des p-Chinols VII führt, lässt aber das primäre Reaktionsprodukt der Nitrierung bei + 20° weiterhin der Einwirkung des Nitrierungsmittels ausgesetzt, so ergibt sich ein völlig anderes Reaktionsbild. Als Reaktionsprodukt erhält man dann eine braunrote kristalline Verbindung. Dieser kommt nach den analytischen Befunden, der Mol.-Gewichtsbestimmung und dem IR-Spektrum (ausgeprägte Bande bei 6 µ mit Schulter bei 5,95 µ, die für o-Chinone charakteristisch ist[28], Nitrobanden bei 6,57 bzw. 7,35 µ) die Struktur eines 3-Nitro-4-phenyl-6-tert. butyl-benzochinons-(1,2) (VIII) zu. Es hat demnach folgende Umsetzung stattgefunden:



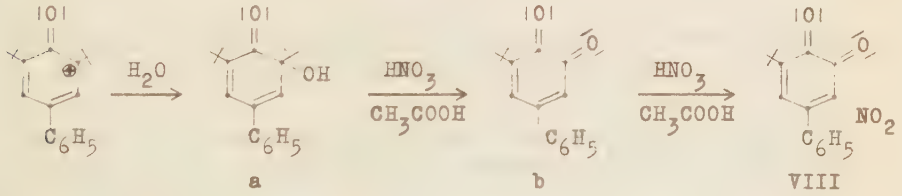

I VIII

Als Primärprodukt der Nitrierung muss wieder eine p-chinolide Nitroverbindung angenommen werden. Für die Bildung des Nitro-o-chinons VIII kann dann in Analogie zu einem in früheren Ar-

beiten[27] für die Bildung von 4,6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1,2) bei der sauren Verseifung der entsprechenden p-chinoliden Nitroverbindung vorgeschlagenen Mechanismus folgender Reaktionsweg angenommen werden:

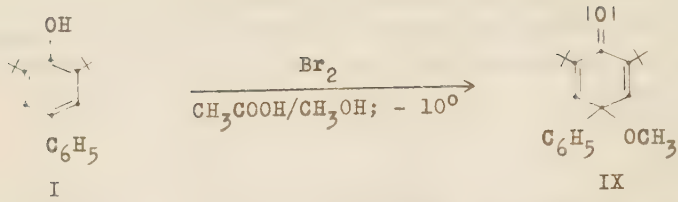


Durch die im polaren Medium begünstigte Abspaltung des $NO_2^-$ ⊖ Restes entsteht zunächst ein mesomeres Carbenium-kation, welches sich über die o-chinolide Form mit Wasser aus dem Reaktionsgemisch zum o-Chinol a stabilisiert. Durch Oxydation von a entsteht das o-Chinon b, welches anschliessend zum Nitro-o-chinon VIII nitriert wird:

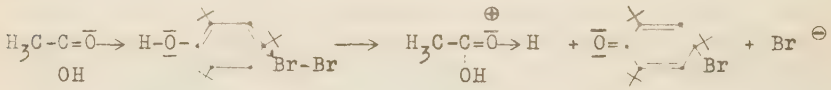


### 3. Umsetzung von I mit Brom/Methanol: Chinolmethylätherbildung

Versucht man, das Phenol I in einem Eisessig/Methanol-Gemisch zu bromieren, so erhält man bei der Aufarbeitung eine halogenfreie, farblose Verbindung, die auf Grund ihres analytischen Verhaltens und ihres IR-Spektrums (chinolide Doppelbande bei 6,05 bzw. 6,13 µ sowie die für aliphatische Äther charakteristische Bande bei 9,37 µ) die Konstitution eines Chinolmethyläthers besitzen muss. Im Gegensatz zu Bromierungsversuchen am 2,4,6-Tritert.-butyl-phenol-(1), die unter den gleichen Reaktionsbedingungen zum chinoliden Bromid führen[6], erhält man in diesem Fall nur das Methanolyseprodukt IX.




Die stattgefundene Reaktion entspricht durchaus der Bildung des p-Chinols VII bei der Hydrolyse der bei der Nitrierung von I intermediär entstehenden chinoliden Nitroverbindung, so dass es gerechtfertigt erscheint, dem Chinolmethyläther IX ebenfalls eine p-chinolide Struktur zuzuordnen. Damit lassen sich die beiden analogen Reaktionen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt betrachten. Bereits früher[6] wurde die Bildung eines p-chinoliden Bromids bei der Bromierung des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenols-(1) als elektrophile Substitutionsreaktion gedeutet, wobei das Lösungsmittel gleichzeitig als Protonenfänger wirkt:




Eine gleichartige Reaktion kann für die Bildung einer p-chinoliden Nitroverbindung angenommen werden. Im Falle des 4-phenylsubstituierten Phenols I bewirkt nun der elektronensaugende Effekt der Phenylgruppe eine Positivierung am C-Atom 4. Ist also die elektrophile Substitution eingetreten, so sind gewisse nucleophile Austauschreaktionen erleichtert, was in der leichten Solvolysierbarkeit der 4-Brom- bzw. 4-Nitro-cyclohexadienon-Verbindungen zum Ausdruck kommt.

e) Konstitution und Reaktivität des 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (III)

Aus den magnetischen Messungen ergibt sich, dass das Aroxyl III in festem sowie in gelöstem Zustand als monomeres freies Radikal vorliegt. Dieser Befund wird durch die IR-spektroskopischen Ergebnisse untermauert, die ein Dissoziationsgleichgewicht

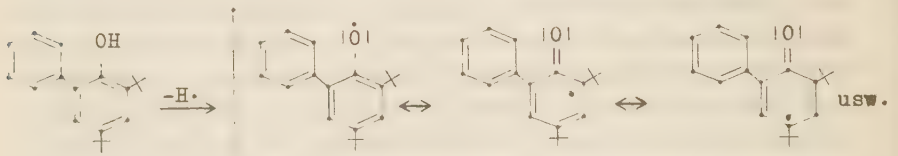
des Aroxyls III mit einem Dimeren ausschliessen. Die EPR-Messung zeigt sehr eindrucksvoll, dass der 4-ständige Phenylsubstituent an der Mesomerie des Sauerstoffradikals stark beteiligt ist. Durch diese im Vergleich zum „blauen Aroxyl" beträchtlich grössere Mesomeriestabilisierung des Radikals III kann die mit dem Austausch der 4-ständigen tert.-Butylgruppe gegen den Phenylrest verbundene geringere sterische Abschirmung am C-Atom 4 überkompensiert werden, so dass keine Dimerisierung eintritt.

In seinem reaktiven Verhalten ist das Aroxyl III gegenüber dem „blauen Aroxyl" nicht grundlegend verändert. Lediglich die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff ist beträchtlich verringert, da zur Peroxydbildung die Delokalisierung des Radikalelektrons über das durch Phenylsubstitution erweiterte Konjugationssystem des Aroxyls III aufgehoben werden muss. Die Umsetzungen des Radikals III mit β-Naphthol bzw. Fluorenonoxim verlaufen den entsprechenden Reaktionen des „blauen Aroxyls" völlig analog, ohne dass sich eine Erschwerung dieser Reaktionen bzw. eine Instabilität der dabei gebildeten chinoliden Verbindungen feststellen lässt. Bei der Umsetzung mit Brom, die beim „blauen Aroxyl" unter den gleichen Versuchsbedingungen in eindeutiger Reaktion zum p-chinoliden Bromid führt, ist die Chinolidbildung dagegen von Nebenreaktionen begleitet. Hier zeichnet sich offensichtlich ein gewisser Rückgang der Tendenz zur Bildung stabiler chinolider Verbindungen ab.

II. 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (X) [29]

a) Darstellung des 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (X)

Dehydriert man benzolische Lösungen des Phenols II mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung, so erhält man moosgrüne, sehr reaktionsfähige Lösungen des Aroxyls X:




II X

Ausser Benzol ist auch Petroläther als Lösungsmittel geeignet; die Radikallösung ist dann blaugrün gefärbt. Dagegen kann Diäthyläther als Lösungsmittel nicht verwendet werden, da das entstehende Aroxyl mit diesem Solvens reagiert.

Benutzt man $PbO_2$ als Dehydrierungsmittel, so verläuft die Dehydrierung unvollständig, was auf ein hohes Oxydationspotential des Aroxyls X schliessen lässt. Beim Versuch, das Radikal mit Hilfe der üblichen Arbeitstechnik in Substanz zu isolieren, erhält man einen voluminösen, schwach grün gefärbten Schaum, der in Benzol wieder eine moosgrüne Lösung bildet. Der Schaum lässt sich nicht kristallisieren und zeigt schon nach kurzer Zeit Anzeichen einer beginnenden Selbstzersetzung.

Für die im folgenden beschriebenen Umsetzungen werden daher stets frisch bereitete Lösungen von X verwendet.

b) Physikalische Eigenschaften des 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (X)

1. IR-Spektren

Im IR-Spektrum des zunächst in fester Form isolierten Radikals X findet sich andeutungsweise die bei allen bisher untersuchten Aroxylen auftretende Bande bei 6,4 µ. Daneben tritt bei

6,0 bzw. 6,1 μ eine starke Doppelbande auf, die dem chinoliden System zuzuordnen ist.

Abb.7 IR-Spektrum von X in $CCl_4$ x)

Bei stärkerer Verdünnung beobachtet man eine Intensitätsabnahme der chinoliden Doppelbande zugunsten einer Zunahme der Aroxylbande bei 6,4 μ . Dies ist ein erster Hinweis auf das Vorliegen eines Gleichgewichts der Art:

Dimeres $\rightleftharpoons$ 2 Aroxyle

Alle weiteren Untersuchungsergebnisse bestätigen diese Annahme.

2. Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität

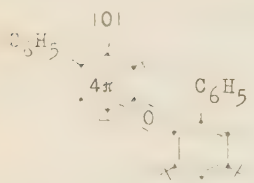
Zur magnetischen Messung nach der Gouyschen Methode gelangten zwei verschieden konzentrierte benzolische Lösungen des Radikals X, die durch Dehydrierung einer eingewogenen Menge Phenol II mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung gewonnen wurden. Gleichzeitig mit der magnetischen Messung wurde der Dehydrierungsgrad der Lösungen durch jodometrische Titration

x) Die schwach angedeutete OH-Bande bei 2,8 μ ist nicht auf unvollständige Dehydrierung, sondern auf eine bei der zeitraubenden Isolierung eintretende geringe Zersetzung zurückzuführen.

bestimmt. Die ermittelten Ergebnisse sind in der nachstehenden Übersicht zusammengefasst.

| benzolische Lösung in % | Radikalgehalt bei Raumtemperatur in % | Dehydrierungsgrad in % |
|---|---|---|
| 20 | 13 | 98 |
| 10 | 22 | 97 |

Aus der Konzentrationsabhängigkeit des durch magnetische Messungen bestimmten Radikalgehalts lässt sich in Übereinstimmung mit den Befunden der IR-Untersuchung schliessen, dass das Aroxyl X in Lösung nicht ausschliesslich monomer, sondern im Gleichgewicht mit einem chinoliden Dimeren vorliegt.
Zur Erhärtung dieses Befundes wurde eine weitere Messung an einer vom Lösungsmittel befreiten festen Probe durchgeführt, deren jodometrisch bestimmter Dehydrierungsgrad vor der Isolierung 97 % betragen hatte. Die magnetische Messung ergab dabei einen Suszeptibilitätswert, der innerhalb der Fehlergrenze der Methode einem Radikalgehalt von 0 % entspricht. Dass der Diamagnetismus der festen Probe nicht durch eine bei der Isolierung eintretende Totalzersetzung des Radikals vorgetäuscht wird, sondern dass der Übergang vom monomeren Aroxyl zum festen diamagnetischen Dimeren völlig reversibel ist, zeigt die quantitative EPR-Untersuchung (S.38).



X a

Damit ergibt sich, dass das Aroxyl X in festem Zustand ausschliesslich und in Lösungen der zur Durchführung magnetischer Messungen üblichen Konzentrationen überwiegend als diamagnetisches Dimeres vorliegt, welchem nach allen bisherigen Erfahrungen die Struktur eines Chinoläthers X a zukommt. Für den Chinoläther X a bestehen drei Verknüpfungsmöglichkeiten, zwei in o- und eine in p-Stellung. Dementsprechend sind für das Dimere drei verschiedene Strukturen in Betracht zu ziehen, die sich nach später zu erläuternden Versuchen weiter eingrenzen lassen (S.64/65). Offensichtlich ist also die sterische Hinderung der

o-ständigen Phenylgruppe ähnlich wie die der o-tert.-Butyloxygruppe[30] nicht ausreichend, um eine Dimerisierung zu verhindern. Die C-O-Bindung im Chinoläther X a ist allerdings so schwach, dass die Solvatationsenergie bereits bei Raumtemperatur ihre teilweise Sprengung bewirkt.

3. EPR-Messungen

Während das 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (III) ein charakteristisches 13-Linienspektrum zeigt, das sich durch Mitbeteiligung des 4-ständigen Phenylsubstituenten an der Mesomerie des Aroxyls deuten lässt, tritt bei X nur eine breite Linie auf, die eine unaufgelöste Hyperfeinstruktur mit mindestens 15 Komponenten aufweist. Die Linie konnte auch bei Konzentrationen unter $10^{-4}$ m nicht weiter aufgelöst werden. Zur Erklärung dieses Befundes muss angenommen werden, dass eine zum Phenoxylsauerstoff o-ständige Phenylgruppe weniger an der Mesomerie des Aroxyls teilnimmt als eine p-ständige.

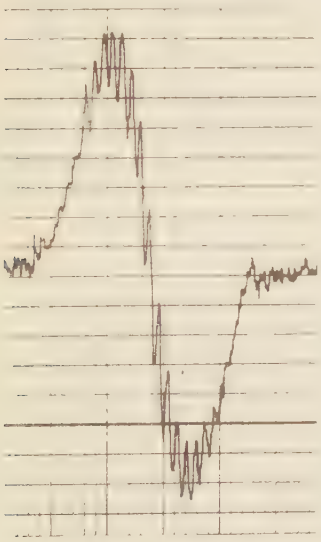


Abb. 8

EPR-Spektrum von X
in benzolischer Lösung

Durch quantitative EPR-Untersuchung lässt sich ferner nachweisen, dass die Überführung des momeren Radikals in das feste, diamagnetische Dimere durch Abziehen des Lösungsmittels aus einer benzolischen Radikallösung völlig reversibel ist. Dazu wurde eine benzolische Radikallösung im Doppelschlenkrohr nach der üblichen Arbeitstechnik vom Lösungsmittel befreit. Der hinterbleibende, das diamagnetische Dimere darstellende Schaum wurde sofort nach seiner Isolierung in dem abdestillierten Benzol erneut gelöst, und eine Probe dieser Lösung mit einer anderen, der ursprünglichen Radikallösung vor Beginn der Isolierung des Dimeren entnommenen Probe durch quantitative EPR-

Messung verglichen. Für beide Proben ergab sich die gleiche dem vorliegenden Radikalgehalt proportionale Intensität des EPR-Signals.

Damit ist bewiesen, dass bei der Isolierung des Dimeren keine die Selbstzersetzung der ursprünglichen Radikallösung übersteigende Zersetzung eintritt, und der Übergang in das feste Dimere völlig reversibel ist.

c) Chemische Eigenschaften des 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (X)

1. Selbstzersetzung

Lösungen des Radikals X zersetzen sich relativ rasch. Der zeitliche Abfall des Radikalgehalts lässt sich durch quantitative EPR-Messung genauer verfolgen. Für eine $10^{-2}$ m benzolische Lösung von X ergibt sich folgendes Bild:

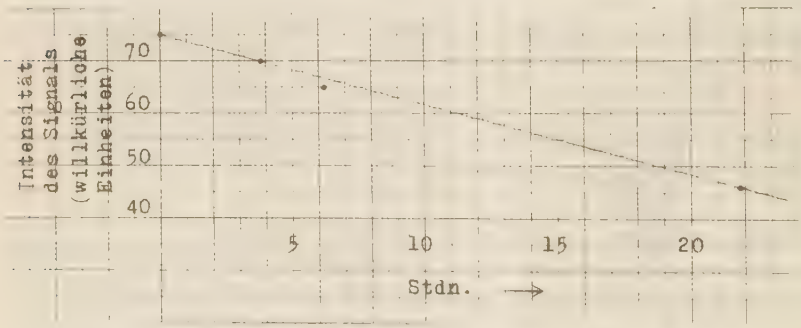



Abb.9 Zersetzung von X in $10^{-2}$ m benzolischer Lösung

Aus der graphischen Darstellung ergibt sich für das Aroxyl X eine Halbwertszeit von etwa einem Tag. Die Ursache dieser im Vergleich zum „blauen Aroxyl"[6] beträchtlich rascheren Selbstzersetzung dürfte möglicherweise in einer durch den o-ständigen Phenylsubstituenten bewirkten stabilitätsvermindernden unsymmetrischen Verzerrung des Elektronensystems zu suchen sein.

2. Reduktion mit NaJ/Eisessig

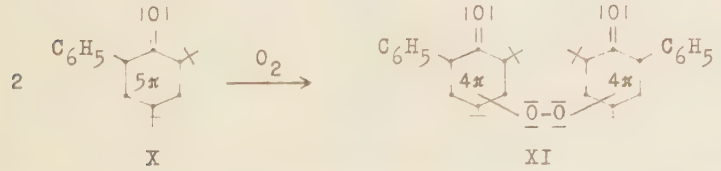
Lösungen des Aroxyls X oxydieren Jodidionen zu Jod. Jodometrische Titrationen frischer Radikallösungen, die durch Dehydrierung des Phenols II mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung hergestellt wurden, ergeben durchweg Dehydrierungsgrade von 95-100 %. Wie der Vergleich dieser Werte mit den magnetischen Messergebnissen (S.37) zeigt, lässt sich durch derartige Titrationen nicht der wahre Radikalgehalt, sondern nur der Dehydrierungsgrad ermitteln. Dass dieser bei Einhaltung der im Versuchsteil beschriebenen Bedingungen der Dehydrierung nur den tatsächlichen und den potentiellen Radikalgehalt umfasst, ergibt sich daraus, dass sich die der freigesetzten Menge Jod äquivalente Menge Phenol II fast quantitativ zurückgewinnen lässt.

Wird die Dehydrierung länger als angegeben fortgesetzt, so ergeben sich Dehydrierungsgrade, die 100 % übersteigen. Die austitrierten Lösungen sind dann gelb gefärbt, was eine Überoxydation anzeigt.

Bei Verwendung von $PbO_2$ als Dehydrierungsmittel erhält man dagegen Dehydrierungsgrade, die 70 % nicht übersteigen.

3. Verhalten gegen Sauerstoff

Lösungen des Radikals X sind luftempfindlich. Während aber unter vergleichbaren Bedingungen eine benzolische Lösung von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1) bereits nach 30 Minuten entfärbt ist, ist zur Entfärbung einer Lösung von X ein 3 1/2-stündiges Durchsaugen von Luft erforderlich.




X XI

Die Isolierung einer kristallinen, hellgelben Verbindung gelingt nur dann in guter Ausbeute, wenn man Luft bei 0° und unter Lichtausschluss auf eine Lösung des Aroxyls X in Petroläther einwirken lässt. Die erhaltene lichtempfindliche Substanz setzt aus NaJ/Eisessig Jod frei. Auf Grund der Analysenwerte, der

Mol.-Gewichtsbestimmung und des IR-Spektrums (chinolide Doppelbande bei 6,0 bzw. 6,1 μ) muss ihr die Struktur eines dichinoliden Peroxyds XI zugeschrieben werden.

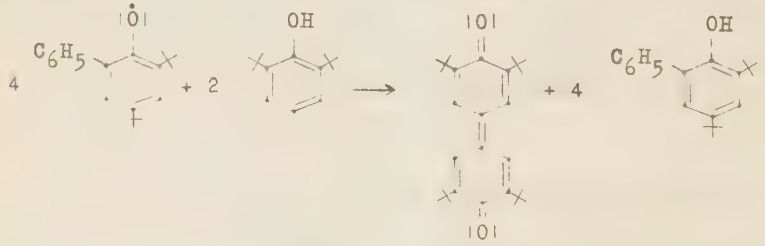
4. Umsetzungen mit Phenolen

Titriert man Lösungen des Radikals X mit β-Naphthol, so tritt beim Umsetzungsverhältnis 2 Radikal : 1 Phenol Entfärbung der Radikallösung nach Gelb ein. Im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Radikal III färbt sich aber die austitrierte Lösung nach wenigen Minuten wieder grün[5]. Dieses Verhalten zwingt zu der Annahme, dass bei der Umsetzung zunächst ein instabiler Chinoläther entsteht, der anschliessend unter Rückspaltung wieder in seine Komponenten zerfällt. Entsprechend lassen sich bei dieser Reaktion keine definierten Produkte isolieren.

Ausgehend von diesem Versuch wurde das Verhalten von X gegen Phenole verschiedenartiger Konstitution untersucht.

α) Umsetzung mit 2,6-Di-tert.-butyl-phenol-(1)

Bei der Umsetzung von 2,6-Di-tert.-butyl-phenol-(1) mit einer benzolischen Lösung des Radikals X tritt bis zur Erreichung eines Umsetzungsverhältnisses von 2 Aroxyl : 1 Phenol Entfärbung der Radikallösung ein. Als Reaktionsprodukt wurde in 78-proz. Ausbeute das tetra-tert.-butylierte Diphenochinon XII erhalten.

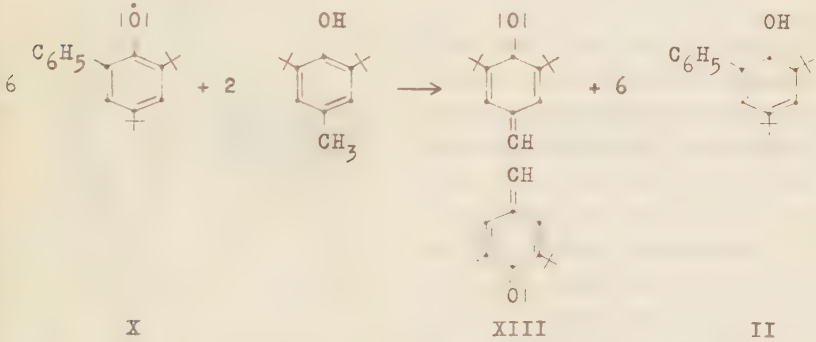


X XII II

Diese Reaktion entspricht durchaus früheren Erfahrungen bei der dimerisierenden Dehydrierung von in p-Stellung unsubstituierten, o-ständig aber sterisch gehinderten Phenolen mittels des „blauen Aroxyls" [5].

β) Umsetzung mit 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1)

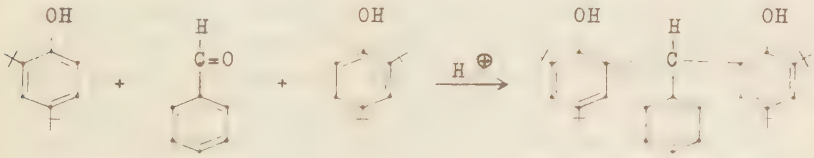
Die hohe Dehydrierungskraft des Aroxyls X zeigt sich weiterhin bei der Umsetzung mit 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1), die wie bei Verwendung anderer starker Dehydrierungsmittel[31)32)33)] zum entsprechenden Stilbenchinon XIII führt. Die im Mol.-Verhältnis 3 Aroxyl : 1 Phenol verlaufende Umsetzung findet bereits bei Raumtemperatur statt.



X XIII II

γ) Umsetzung mit 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyl-triphenylmethan (XIV)

Das Bisphenol 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyl-triphenylmethan (XIV) wurde durch säurekatalysierte Kondensation von 2,4-Di-tert.-butyl-phenol-(1) mit Benzaldehyd im Molverhältnis 2:1 dargestellt:

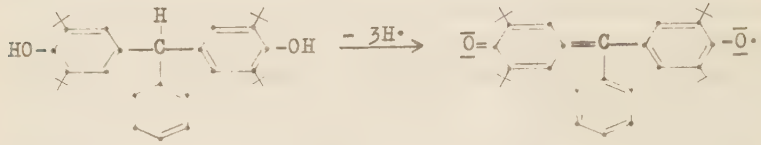


XIV

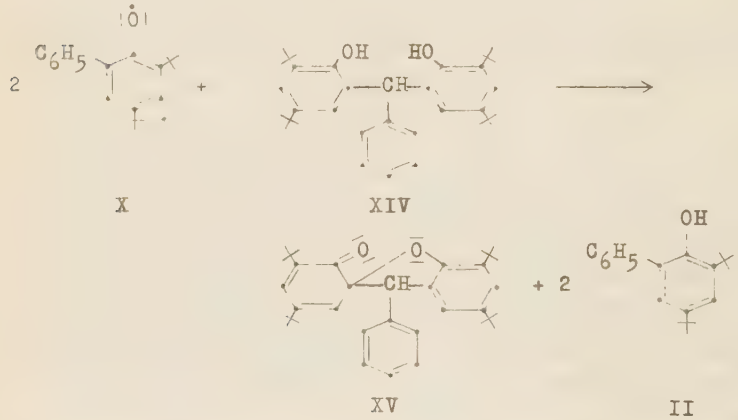
Die analytischen Befunde sowie das IR-Spektrum (sterisch gehinderte OH-Bande bei 2,88 μ) bestätigen die angenommene Struktur XIV.

Durch Umsetzung des Bisphenols XIV mit dem Radikal X lässt sich kein doppelter gemischter Chinoläther darstellen. Auch die

Bildung eines stabilen Aroxyls tritt nicht ein, wie man in Analogie zur Dehydrierung des isomeren Bisphenols 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyl-triphenylmethan erwarten könnte[2)34)].



Das Umsetzungsverhältnis bei der Reaktion des Radikals X mit dem Bisphenol XIV beträgt vielmehr 2:1, was auf eine bivalente Dehydrierung hinweist. Als Reaktionsprodukt wurde der „innere" spirocyclische Chinoläther XV erhalten[35)36)].



X XIV XV II

Die Struktur XV ergibt sich aus den Analysenwerten, der Mol.-Gewichtsbestimmung und dem IR-Spektrum: bei 5,9 bzw. 6,05 µ tritt die chinolide Doppelbande auf; eine weitere starke Bande bei 8,1 µ ist der aromatischen Äthergruppierung zuzordnen[37a)38)].

Die Bildung des „inneren" Chinoläthers XV erfolgt durch intermolekulare Absättigung des als Zwischenprodukt der bivalenten Dehydrierung anzunehmenden instabilen Biradikals. Damit ist bewiesen, dass eine Phenylgruppe in der Methylenbrücke nicht ausreicht, um diese Stabilisierungsreaktion sterisch zu blockieren.

Ein intermediär auftretendes radikalisches Dehydrierungsprodukt des Bisphenols XIV lässt sich bei geeigneter Arbeits-

technik durch EPR-Messung nachweisen. Aus experimentellen Gründen wird in diesem Falle $PbO_2$ als Dehydrierungsmittel verwendet. Führt man die Oxydation zur Aufrechterhaltung der notwendigen Radikalkonzentration während der Messung durch, so lässt sich trotz der geringen Lebensdauer des Radikals ein EPR-Spektrum aufnehmen.

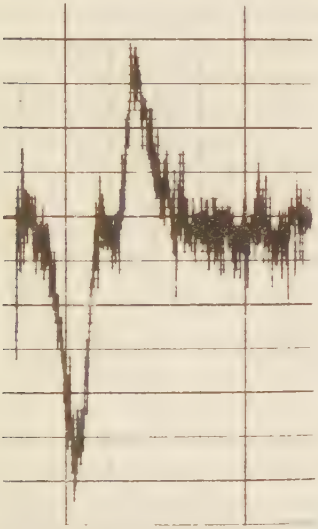
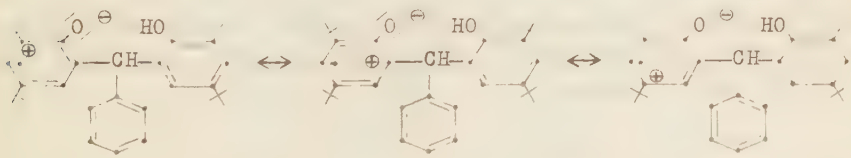


Abb.10 EPR-Spektrum einer benzolischen Lösung von XIV nach Zugabe von $PbO_2$

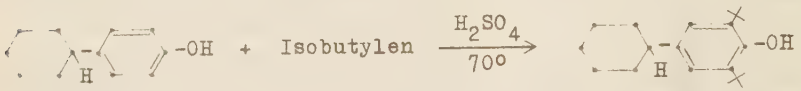
Das EPR-Signal ist nicht völlig symmetrisch in Bezug auf den Schwerpunkt der Resonanzkurve, was auf die rasche Abnahme des Radikalgehalts während der Messung zurückzuführen ist. Man erkennt deutlich eine Aufspaltung der Resonanzabsorption in zwei Komponenten, wie sie durch Wechselwirkung des Einzelelektrons mit einem H-Atom zustande kommt. Wahrscheinlich wird diese Aufspaltung durch einen der beiden Kernwasserstoffe des primär entstehenden Monoradikals bewirkt, die wegen der unsymmetrischen Substitution des Aroxyls nicht mehr äquivalent sind. Daraus ergibt sich die Teilnahme einer zwitterionischen Form an der Mesomerie des Aroxyls, was sich folgendermassen ausdrücken lässt:



Die EPR-Messung erfasst also ein monoradikalisches Primärprodukt der Dehydrierung von XIV, wogegen sich das Biradikal wegen seiner äusserst geringen Lebensdauer einem Nachweis entzieht.

δ) Umsetzung mit 4-Cyclohexyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (XVI)

Die Darstellung von 4-Cyclohexyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (XVI) erfolgte nach einer amerikanischen Patentvorschrift[17] durch Alkylierung von 4-Cyclohexyl-phenol-(1) mit Isobutylen unter Schwefelsäurekatalyse.

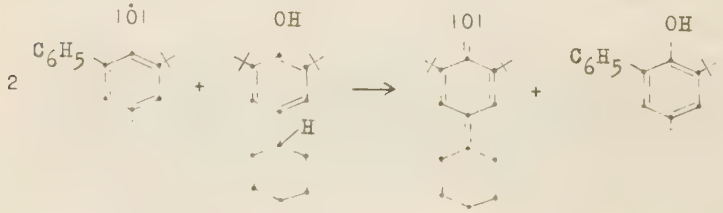



XVI

Der für die Verbindung XVI gefundene Schmp. 114,5-115,5° weicht von den Angaben der Literatur[14)17)] ab, konnte aber durch neuere Arbeiten von C.D.Cook und B.E.Norcross[39)] bestätigt werden. Diese Autoren hatten auch, während diese Untersuchungen noch im Gange waren, UV-Messungen an dehydrierten Lösungen von XVI durchgeführt, ohne allerdings das entstehende Chinomethid XVII isolieren zu können.

Aus den milden Darstellungsbedingungen von XVI ergibt sich, dass eine p-ständige Cyclohexylgruppe auf die leicht erfolgende elektrophile Substitution von Phenol ohne Einfluss ist. Im Einklang mit der Struktur eines sterisch gehinderten Phenols tritt im IR-Spektrum von XVI die OH-Bande bei 2,75 μ auf.

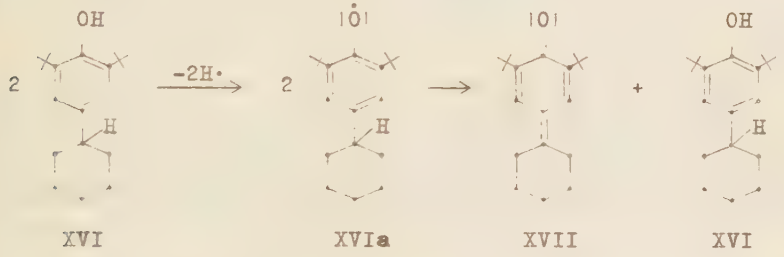
Die Dehydrierung von XVI mit dem Aroxyl X wird in der Weise durchgeführt, dass benzolische Lösungen beider Komponenten im Mol.-Verhältnis 2 Aroxyl : 1 Phenol zusammengegeben werden. Dabei entfärbt sich das Reaktionsgemisch von Grün über Blaugrün nach Gelb. Nach entsprechender Aufarbeitung lässt sich das gelbe Chinomethid XVII isolieren. Die Umsetzung verläuft also summarisch nach folgender Gleichung:




X XVI XVII II

Die Chinomethidstruktur von XVII folgt aus den Analysenwerten, der Mol.-Gewichtsbestimmung und dem IR-Spektrum (Chinomethidbande bei 6,25 µ).

Zur gleichen Verbindung XVII gelangt man bei der Dehydrierung von XVI mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung. Dabei färbt sich das organische Solvens sofort tiefblau, um schon nach wenigen Minuten über eine blaugrüne Mischfarbe in Gelb überzugehen. Diese Blaufärbung ist dem bei der Dehydrierung zunächst gebildeten instabilen Aroxyl XVIa zuzuschreiben, welches anschliessend unter Disproportionierung in das Phenol XVI und das Chinomethid XVII zerfällt[40].




XVI XVIa XVII XVI

Wenn die EPR-Messung unmittelbar nach der Dehydrierung durchgeführt wird, gelingt es, das EPR-Spektrum des instabilen Aroxyls XVIa aufzunehmen.

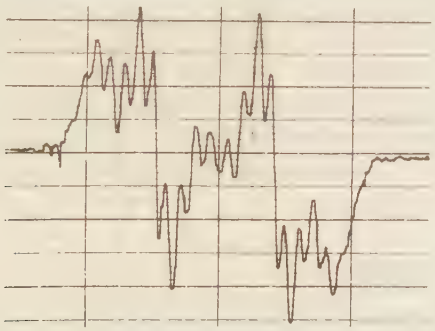
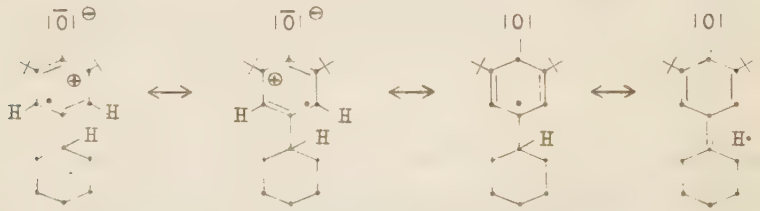


Abb.11 EPR-Spektrum von XVIa

Das EPR-Spektrum lässt sich wie folgt ausdeuten:

Die beiden Hauptgruppen entstehen durch Wechselwirkung des Einzelelektrons mit dem Proton in der 1-Stellung des Cyclohexylrestes (Kopplungskonstante a = 4,6 Oe). Jede dieser Gruppen wird durch die m-Kernprotonen des aromatischen Ringes in ein Triplett aufgespalten (a = 1,8 Oe). Die weitere Aufspaltung jeder dieser Komponenten in nochmals je fünf Linien (a = 0,55 Oe) rührt von den 4 äquivalenten Protonen in 2- und 6-Stellung des Cyclohexylrestes her. Damit ergibt sich theoretisch eine Linienzahl von 30. Wegen Überlagerung einzelner Komponenten sieht man nur 21 Linien.

Damit ist nicht nur für die Radikalnatur des intermediär entstehenden, tiefblau gefärbten Stoffes, sondern auch für einige mesomere Grenzformeln von XVIa (1-4) der physikalische Nachweis erbracht:



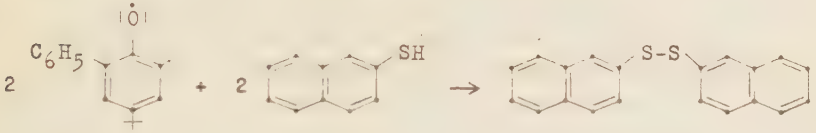
1 2 XVIa 3 4

Von besonderem Interesse ist hierbei der Nachweis einer Beteiligung des am α-C-Atom befindlichen H-Atoms an der Mesomerie des Grundzustandes des Aroxyls. Formel 4 gibt eine derartige hyperkonjugierte Struktur wieder. Aus der Grösse der einzelnen EPR-Aufspaltungen lässt sich das statistische Gewicht der zugehörigen mesomeren Grenzstrukturen abschätzen. Für die Formeln 1 bzw. 2 ergeben sich je 7 %, für 4 ungefähr 1 %, was einem Wert von 18 % für die Formel 3 entspricht.

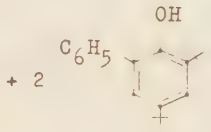
c) Umsetzung mit β-Thionaphthol

Nachdem sich gezeigt hat, dass durch Umsetzung des Aroxyls X mit einfachen Phenolen keine stabilen Chinoläther erhalten werden können, wurde das Verhalten gegen Thiophenole untersucht. Diese reagieren mit dem „blauen Aroxyl" unter Thiochinoläther-

bildung[9]. Die Umsetzung des Radikals X mit β-Thionaphthol führt jedoch zum Disulfid XVIII, wobei das Umsetzungsverhältnis beider Reaktionspartner 1:1 beträgt.



X XVIII

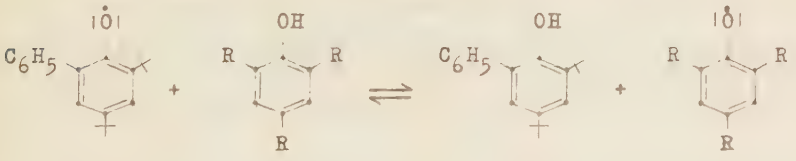


II

Reaktionen dieser Art, wobei keine Thiochinoläther, sondern als Dehydrierungsprodukte der Thiophenole Disulfide entstehen, scheinen immer dann einzutreten, wenn das Oxydationspotential des Aroxyls relativ hoch ist[33].

ζ) Umsetzung mit Phenolen, die stabile Aroxyle bilden

Als starkes Dehydrierungsmittel setzt das Radikal X alle bisher bekannten Aroxyle aus ihren Phenolen in Freiheit. Die Umsetzung verläuft jedoch nicht vollständig und einsinnig, sondern führt zu konzentrationsabhängigen Gleichgewichten folgender Art[41]:



X II

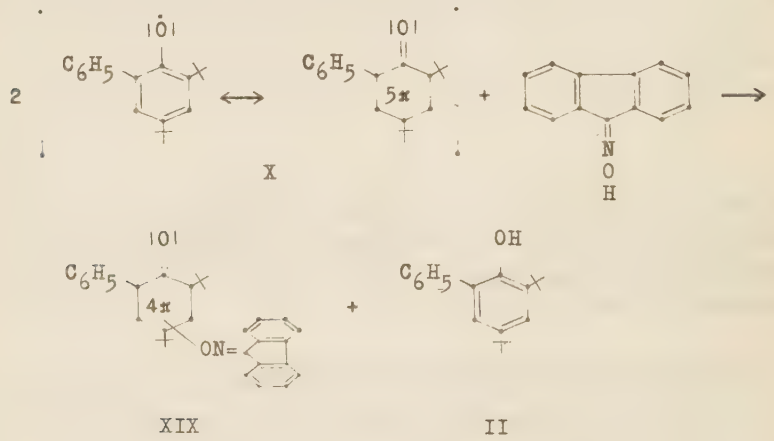
R = Phenyl-, tert.-Butyl- usw.

Gibt man nämlich umgekehrt die durch das Radikal X in Freiheit gesetzten Aroxyle dem Phenol II zu, so machen diese ebenfalls das Radikal X frei.

## 5. Umsetzungen mit Oximen [24]

### α) Umsetzung mit Fluorenonoxim

Obgleich das Radikal X in seinem Verhalten gegen Phenole vom Typ des β-Naphthols vom Radikal III beträchtlich abweicht (S.25), verläuft seine Umsetzung mit Fluorenonoxim völlig gleichartig. Die Entfärbung der Radikallösung erfolgt ebenfalls schon in der Kälte und man erhält in 87-proz. Ausbeute den fast farblosen chinoliden Oximäther XIX vom Schmp. 117-120°.

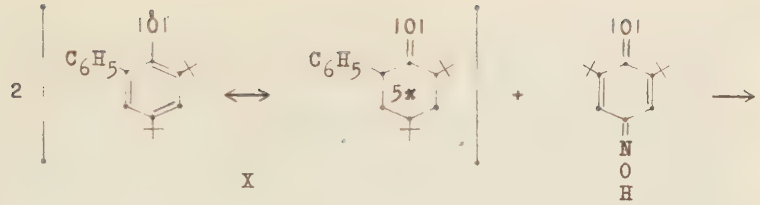



Im Einklang mit der angenommenen Struktur XIX stehen die Analysenwerte, die Mol.-Gewichtsbestimmung sowie das IR-Spektrum, welches bei 6,03 bzw. 6,1 μ die chinolide Doppelbande zeigt.

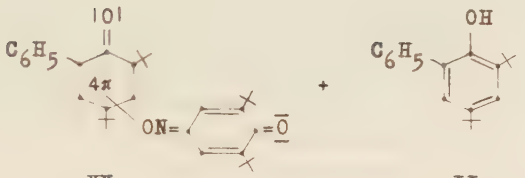
Um den Geltungsbereich der Oxim-Reaktion bzw. die Stabilitätsverhältnisse der Oximäther genauer abzutasten, wurde das Radikal X mit weiteren Oximen verschiedener Konstitution umgesetzt.

### β) Umsetzung mit 2,6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1,4)-monoxim-(4)

Die Umsetzung führt in diesem Falle in 75-proz. Ausbeute zu einem gelben, lichtempfindlichen Oximäther XX vom Schmp. 135-136°.



X

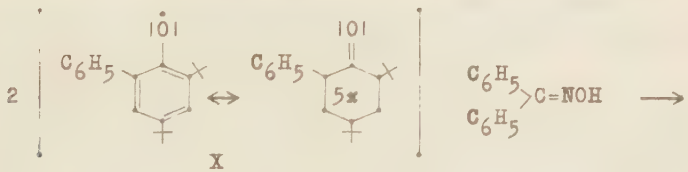


XX II

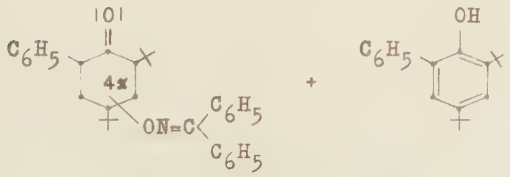
Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung bestätigen die Zusammensetzung von XX. Im IR-Spektrum ist der chinolide Bandenkomplex als Folge des Zusammentreffens einer Chinon- und einer Chinolidgruppierung im Molekül in eine scharfe Bande bei 6 µ und eine breite Doppelbande bei 6,1 bzw. 6,15 µ aufgespalten.

γ) Umsetzung mit Benzophenonoxim

Als Reaktionsprodukt der Umsetzung mit Benzophenonoxim wurde in 57-proz. Ausbeute der Oximäther XXI isoliert. Die farblose, lichtempfindliche Verbindung zeigt einen Schmelzpunkt von 106-107,5°



X



XXI II

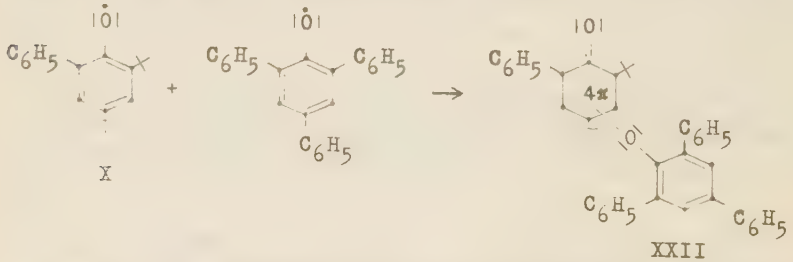
Die analytischen Befunde sowie das IR-Spektrum (chinolide Doppelbande bei 6 bzw. 6,1 μ) sind für die Struktur XXI beweisend.

6. Umsetzung mit 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1)

Aus allen bisher beschriebenen Versuchen ergibt sich, dass es nicht gelingt, durch Umsetzungen des Aroxyls X mit Phenolen oder Thiophenolen gemischte Chinoläther darzustellen. Nun schien sich in der Umsetzung des Aroxyls X mit einem zweiten Aroxyl eine Möglichkeit zu bieten, eine derartige Verbindung zu erhalten. Als Reaktionspartner des Aroxyls X wurde dazu das 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) gewählt, dessen Umsetzung mit dem „blauen Aroxyl" ebenfalls zu einem gemischten Chinoläther führt[4].

Tropft man zu einer Lösung des 2,4,6-Triphenyl-phenoxyls-(1) in Benzol eine Lösung des Aroxyls X, so hellt sich die tiefe Rotviolettfärbung langsam auf. Diese Umsetzung lässt sich nach Art einer Titration durchführen, deren Äquivalenzpunkt beim Umsetzungsverhältnis 1:1 durch eine schwache grünrosa Mischfärbung gekennzeichnet ist.

Nach entsprechender Aufarbeitung werden farblose, grobe Kristalle erhalten, die bei 128-130° unter Zersetzung schmelzen. Auf Grund der Elementaranalyse enthält die dargestellte Verbindung XXII die beiden Ausgangskomponenten im Verhältnis 1:1. Die Reaktion ist also folgendermassen zu formulieren:




X XXII

Für eine Chinolätherstruktur der Verbindung XXII spricht auch das IR-Spektrum. Neben der chinoliden Doppelbande bei 6,05 bzw. 6,12 μ tritt bei 8,4 μ eine starke Bande auf, die auf eine aromatische Äthergruppierung hinweist.

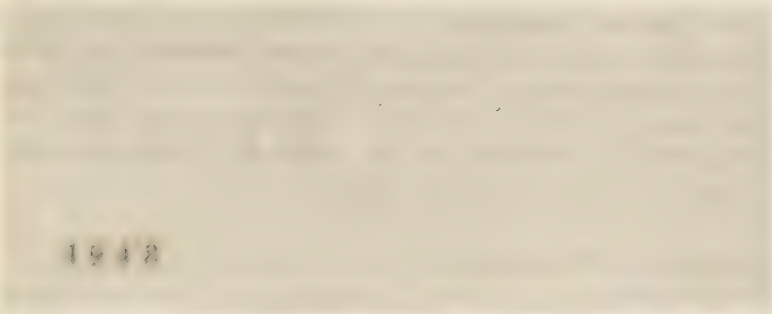


Abb.12 IR-Spektrum von XXII

Allerdings lässt sich nicht entscheiden, welches der beiden die Verbindung aufbauenden Radikale die benzoide bzw. chinolide Komponente darstellt. Vielleicht darf man aber in der geringen Neigung des 2,4,6-Triphenyl-phenoxyls-(1), chinolide Verbindungen zu bilden, einen Hinweis darauf erblicken, dass dieses Aroxyl unter Erhaltung seiner benzoiden Verfassung am Aufbau des Chinoläthers XXII teilnimmt. Dagegen lässt sich über eine o- oder p-chinolide Verknüpfung beider Komponenten nichts aussagen.

Erwärmt man eine benzolische Lösung von XXII, so färbt sie sich erst rosa, dann grün und schliesslich rotviolett. Beim Abkühlen gehen diese Färbungen bis auf ein leichtes Gelb wieder zurück, welches den Eintritt einer geringen Zersetzung anzeigt. Das Vorliegen eines temperaturabhängigen Dissoziationsgleichgewichts tritt damit augenfällig in Erscheinung.

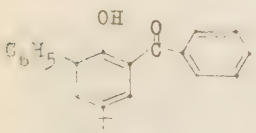
Mit der Darstellung von XXII ist erwiesen, dass Chinoläther unter Beteiligung des Aroxyls X durchaus existenzfähig sind, falls der zweite radikalische Reaktionspartner keine Möglichkeit hat, sich durch irgendwelche Folgereaktionen der Chinolätherbildung zu entziehen. Sind jedoch sekundäre Stabilisierungsreaktionen intermediär gebildeter Radikale möglich, so haben diese, wie die beschriebenen Umsetzungen mit Phenolen zeigen, den Vorrang vor der Chinolätherbildung. In allen diesen Fällen wirkt das Aroxyl X lediglich als unspezifisches Dehydrierungsmittel.

## 7. Umsetzungen mit aromatischen Aldehyden

In der Umsetzung des Radikals X mit aromatischen Aldehyden wurde eine neue Aroxylreaktion gefunden. Zur Durchführung dieser bereits bei Raumtemperatur ablaufenden Reaktion werden Lösungen von X in Benzol oder Petroläther mit aromatischen Aldehyden im Mol.-Verhältnis 2:1 versetzt und die Reaktionsmischung bis zum Verschwinden der Radikalfärbung geschüttelt.

### a) Umsetzung mit Benzaldehyd

Das bei der Umsetzung mit Benzaldehyd anfallende Rohprodukt enthält zwei verschiedene Verbindungen, von denen sich eine durch Ausschütteln der benzolischen Lösung mit 2 n KOH abtrennen lässt. Nach dem Ansäuern der alkalischen Phase erhält man eine in farblosen Nadeln kristallisierende Verbindung, der die Struktur eines 2-Phenyl-4-tert.-butyl-6-benzoyl-phenols-(1) (XXIII) zukommt. Im Einklang mit dieser Formulierung stehen sowohl die analytischen Befunde als auch das IR-Spektrum.



XXIII

Abb.13 IR-Spektrum von XXIII

Die OH-Bande tritt bei 3,1 µ auf und ist stark verbreitert, was zusammen mit der nach 6,15 µ verschobenen Carbonylbande auf eine Chelierung der phenolischen OH-Gruppe mit der o-ständigen Carbonyl-

gruppe hinweist[37b]. Benzolische Lösungen des Phenols XXIII zeigen bei der Dehydrierung mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung eine schwache Grünfärbung. Das entstandene stabile Aroxyl XXIIIa lässt sich durch EPR-Messung nachweisen.

XXIII XXIII a

Im EPR-Spektrum von XXIIIa tritt nur eine breite Linie auf, die eine unaufgelöste Hyperfeinstruktur mit mindestens 18 Komponenten erkennen lässt. Ein Vergleich mit dem EPR-Spektrum von X (S.38) zeigt, dass der Austausch der o-ständigen tert.-Butylgruppe des Aroxyls X gegen den Benzoylrest das EPR-Spektrum nur geringfügig verändert.

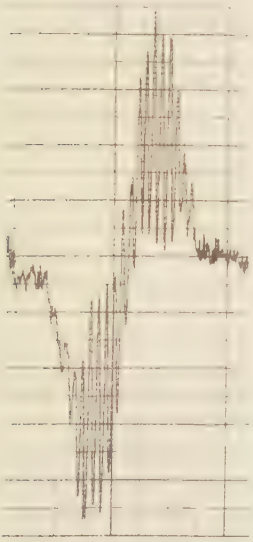
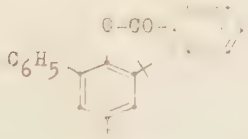


Abb.14 EPR-Spektrum von XXIII a

Die zweite, als Hauptprodukt bei der Umsetzung mit Benzaldehyd entstehende Verbindung XXIV stellt das Benzoat des Phenols II dar.




XXIV

Darauf deuten zunächst die Analysenwerte, die Mol.-Gewichtsbestimmung sowie das IR-Spektrum, welches die für die Carbonylestergruppierung charakteristische Bande bei 5,75 µ aufweist.

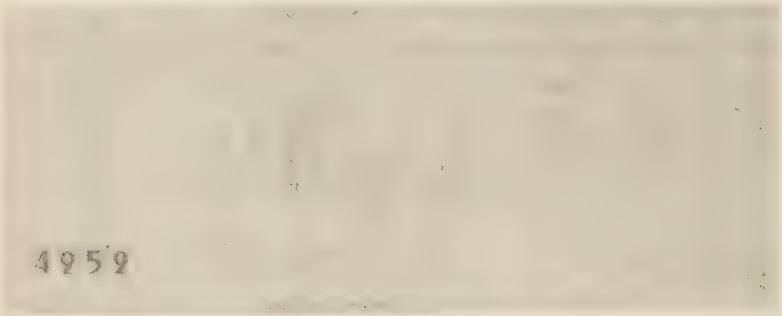
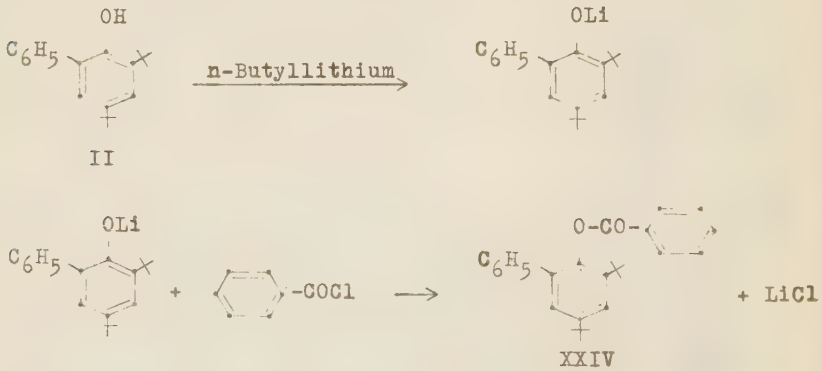


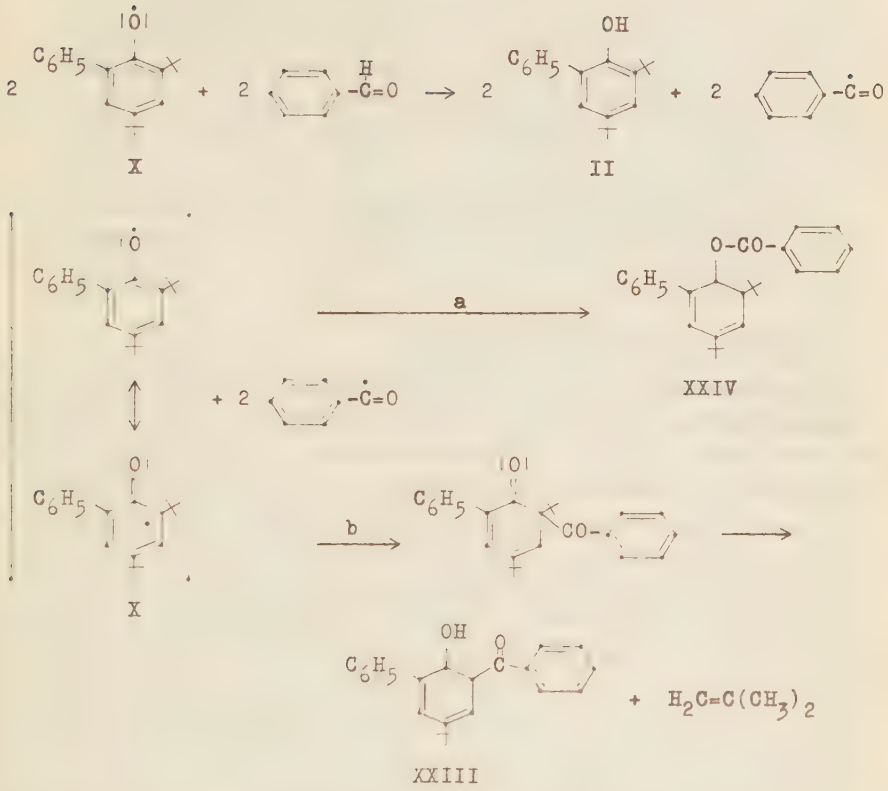

Abb.15 IR-Spektrum von XXIV

Zur endgültigen Sicherung der Struktur von XXIV wurde das Benzoat des Phenols II auf folgendem Wege dargestellt:




Durch Umsetzung äquimolarer Mengen Phenol II mit n-Butyllithium[42] wurde das Lithiumsalz des Phenols II erhalten, dessen weitere Umsetzung mit Benzoylchlorid das Benzoat ergab. Dieses erwies sich als identisch mit der Verbindung XXIV.

Auf Grund der bei der Umsetzung des Aroxyls X mit Benzaldehyd isolierten Reaktionsprodukte XXIII und XXIV lässt sich der Mechanismus der Reaktion in durchsichtiger Weise ableiten, da beide Verbindungen die aus dem Benzaldehyd stammende Benzoylgruppe enthalten.



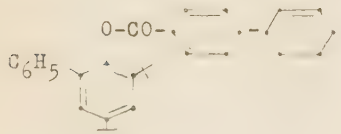

Der erste Reaktionsschritt umfasst die Bildung von Benzoylradikalen, indem das Aroxyl X dem Benzaldehyd das H-Atom der Aldehydgruppe entreisst. Die so entstandenen Benzoylradikale sättigen sich nun durch Umsetzung mit dem Aroxyl X ab. Erfolgt dabei die Reaktion aus der Aroxylform heraus (Weg a), so entsteht das Benzoat XXIV. Bei einer Reaktionsweise nach einer chinoliden Kohlenstoffradikalformel - durch Rückschluss aus dem zweiten Reaktionsprodukt muss eine α-Ketomethylform angenommen werden (Weg b)-bildet sich zunächst die o-chinolide Benzoylverbindung. Diese muss jedoch instabil sein und unter Isobutylenabspaltung in das letztlich gefasste Phenolketon XXIII übergehen.

Damit zeigt diese Reaktion, wenigstens in ihrem ersten Schritt, eine gewisse Analogie zur Benzaldehydautoxydation[43]. Eine Dimerisierung der intermediär entstehenden Benzoylradikale scheint nicht einzutreten, da im Reaktionsprodukt kein Benzil nachgewiesen werden konnte. Offensichtlich werden also die Benzoylradikale bereits in statu nascendi durch das äusserst reaktionsfähige Aroxyl X abgefangen.

Zur weiteren Untersuchung der Aldehydreaktion wurde nun das Aroxyl X in der beschriebenen Weise mit substituierten Benzaldehyden umgesetzt.

β) Umsetzung mit 4-Formyl-diphenyl

Mit 4-Formyl-diphenyl verläuft die Entfärbung der Radikallösung wesentlich langsamer als mit Benzaldehyd, was sich dadurch erklären lässt, dass der elektronensaugende p-ständige Phenylrest die Homolyse der Aldehyd-C-H-Bindung erschwert. Als Hauptprodukt der Reaktion tritt eine farblose Verbindung vom Schmp. 156-156,5° auf, der nach den analytischen Befunden, der Mol.-Gewichtsbestimmung und dem IR-Spektrum (Carbonylesterbande bei 5,75 μ) die Struktur eines p-Phenylbenzoats XXV zukommt.



XXV

Daneben lässt sich in geringer Ausbeute eine hellgelbe, pulverige Substanz vom Schmp. 193,5-194,5° isolieren, deren Konstitution nicht aufgeklärt wurde. Für diese Verbindung folgt aus den Werten der C-H-O-Analyse und der Mol.-Gewichtsbestimmung eine wahrscheinliche Summenformel $C_{29}H_{26}O_2$ was zunächst auf ein aus Analogiegründen zu erwartendes, der Verbindung XXIII entsprechendes Phenolketon hindeutet. Da sich die Verbindung aber nicht zu einem Aroxyl dehydrieren lässt, scheidet eine derartige Struktur mit Sicherheit aus.

γ) Umsetzung mit 4-Nitrobenzaldehyd

Die Umsetzung des Aroxyls X mit 4-Nitrobenzaldehyd verläuft noch langsamer als die mit 4-Formyl-diphenyl. Dabei erhält man als einziges Reaktionsprodukt das 4-Nitrobenzoat XXVI. Die Struktur XXVI ergibt sich aus den analytischen Befunden, die durch das IR-Spektrum (Carbonylesterbande bei 5,75 μ, Nitrobanden bei 6,5 bzw. 7,4 μ) ergänzt werden.

XXVI

Setzt man schliesslich als aromatischen Aldehyd mit einem elektronenliefernden Substituenten p-Dimethylamino-benzaldehyd ein, so ist zwar die Umsetzung in wenigen Minuten beendet, doch lässt sich aus den anfallenden Schmieren kein kristallisierbares Reaktionsprodukt gewinnen.

Die beschriebenen Umsetzungen zeigen, dass die Entfärbungszeit und damit die Reaktionsdauer durch Substitution des Benzaldehyds stark beeinflusst wird. Daraus ist zu schliessen, dass die Bildung der Benzoylradikale als geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt der Aldehydreaktion abläuft. In ihrer Bildung kommt wahrscheinlich das hohe Oxydationspotential des Aroxyls X zum Ausdruck. Dafür spricht, dass auch das 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) in geeigneten Lösungsmitteln durch aromatische Aldehyde entfärbt wird, wie in orientierenden Versuchen festgestellt wurde. Bemerkenswert ist jedoch, dass der zweite Teilschritt der Reaktion, nämlich die Umsetzung des Aroxyls X mit den gebildeten Benzoylradikalen, überwiegend nach der Aroxylform unter Benzoatbildung erfolgt. Diese Reaktionsweise erinnert stark an das Verhalten des 2,4,6-Triphenyl-phenoxyls-(1) bei ähnlichen, primär unter Abspaltung von H-Atomen verlaufenden Reaktionen[12].

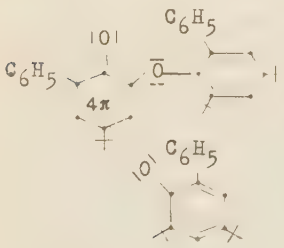
## 8. Umsetzung mit Methanol

### α) Die Methanolreaktion

Lösungen des Radikals X werden auf Zugabe von Methanol entfärbt, was im Gegensatz zu allen bisherigen Erfahrungen steht, nach denen Aroxyle gegen Methanol sehr beständig sind. Nur bei Verwendung sehr konzentrierter Lösungen von X gelangt man dabei zu einem kristallinen Reaktionsprodukt.

Setzt man Methanol einer Radikallösung zu, die durch Dehydrierung einer annähernd gesättigten benzolischen Lösung des Phenols II dargestellt wurde, so findet gleichzeitig mit der Entfärbung die Abscheidung grosser, monokliner Kristalle statt. Nach 24 Stunden ist die Lösung praktisch entfärbt und die Kristallabscheidung beendet. Bei dieser Umsetzung wird Isobutylen abgespalten, welches als einziges gasförmiges Reaktionsprodukt in der entfärbten Lösung nachgewiesen werden konnte.

Durch mehrfaches Umfällen der gewonnenen Kristalle aus Benzol/Methanol erhält man eine farblose Verbindung XXVII, die sich ab 145° in zunehmendem Masse grün färbt und bei 151-152° unter Zersetzung schmilzt.



XXVII

Die Substanz löst sich in Benzol unter schwacher Grünfärbung, die sich beim Erwärmen vertieft und beim Abkühlen wieder zurückgeht, ein Phänomen, das eine Dissoziation anzeigt. Auch bei starkem Reiben tritt als Folge der thermischen Spaltung unter dem Einfluss der Reibungswärme eine schwache Grünfärbung auf.

Aus dem IR-Spektrum folgt, dass es sich bei der dissoziierbaren Verbindung XXVII um einen Chinoläther handelt (keine OH-Bande, chinolide Doppelbande bei 6,0 bzw. 6,08 μ, starke Bande bei 8,35 μ, die auf eine aromatische Äthergruppierung hinweist[38]).

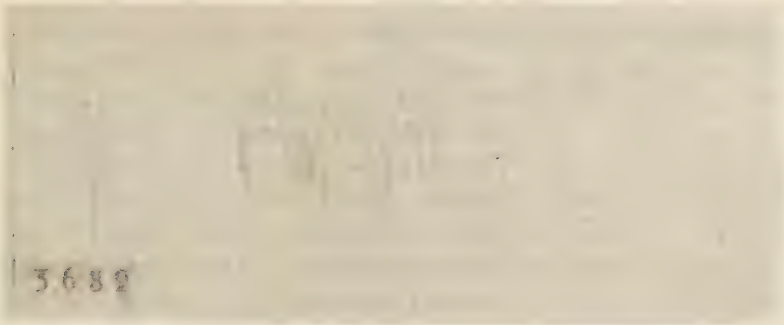


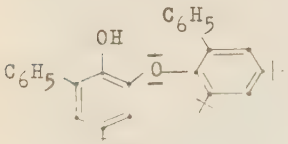

Abb.16 IR-Spektrum von XXVII

Es war also naheliegend, eine hydrierende Spaltung vorzunehmen, wie sie bereits früher zur Konstitutionsermittlung von Chinoläthern mit Erfolg durchgeführt wurde[8].

Mit katalytisch erregtem Wasserstoff erhält man zwei Verbindungen, von denen die eine als das Ausgangsphenol II identifiziert wurde. Das zweite Spaltprodukt der katalytischen Hydrierung zeigt einen Schmp. von 157,5-158,5°. C-H-O-Werte, Mol.-Gewichtsbestimmung, die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff sowie das IR-Spektrum (sterisch gehinderte OH-Bande bei 2,8 µ, starke, für substituierte Diphenyläther charakteristische Bande bei 8,35 µ [38]) weisen darauf hin, dass dieser Verbindung XXVIII die Struktur eines substituierten Hydroxy-diphenyläthers zukommt.

Abb.17 IR-Spektrum von XXVIII

Nach diesen Befunden kann entweder ein o- oder ein p-Hydroxy-diphenyläther vorliegen. Aus später zu erläuternden Gründen scheint jedoch die Konstitution eines o-Hydroxy-diphenyläthers XXVIII wahrscheinlicher. Versuche, diese Frage durch Diphenylätherspaltung mit K-Na-Legierung nach E.Müller[44] oder mit Pyridinalkali nach V.Prey[45] exakt zu entscheiden, blieben ohne Erfolg, da die Spaltung in beiden Fällen zu nicht aufarbeitbaren Schmieren führte.



XXVIII

Bei der Dehydrierung von XXVIII in Benzol mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung entsteht eine schwach grüne, relativ sauerstoffunempfindliche Lösung, deren EPR-Aktivität die 2,4,6-Substitution von XXVIII beweist.

XXVIII XXVIII a

Die EPR-Untersuchung des bei der Dehydrierung entstandenen Radikals XXVIIIa ergibt ebenso wie beim Aroxyl X ein Signal, das aus einer breiten Linie besteht, die eine unaufgelöste Hyperfeinstruktur mit mindestens 15 Komponenten zeigt.

Damit drückt sich die konstitutionelle Ähnlichkeit beider Radikale auch in ihren EPR-Spektren aus, da der Austausch einer tert.-Butylgruppe gegen den substituierten Phenoxyrest für die Aufspaltung belanglos ist. Weiterhin zeigt sich die nahe Verwandtschaft beider Aroxyle darin, dass das EPR-Signal des Chinoläthers XXVII keinerlei Unsymmetrie aufweist. Beide Aroxyle müssen also den gleichen oder einen ähnlichen g-Faktor haben.

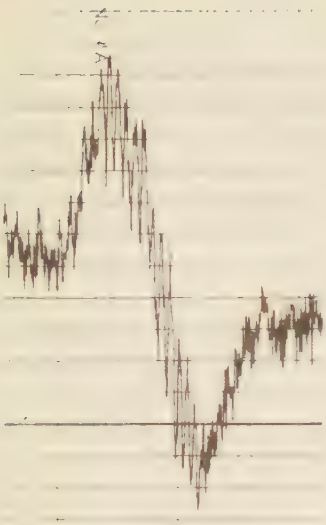


Abb.18 EPR-Spektrum von XXVIII a

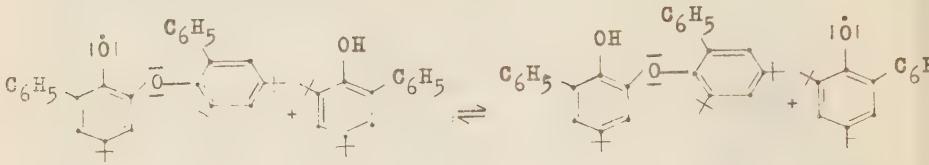
Die reduktive Spaltung des Chinoläthers XXVII gelingt ebenso mit $NaBH_4$ in Benzol/Methanol und führt wieder zu den beiden Phenolen II und XXVIII.

Auf Grund dieser Befunde wird für XXVII die obige Struktur (S.59) wahrscheinlich gemacht. Diese Formulierung steht auch im Einklang mit den Ergebnissen der C-H-O-Bestimmung. Die Mol.-Gewichtsbestimmung nach Beckmann in Benzol bzw. in Dioxan ergibt 713 bzw. 715 gegenüber einem theoretischen Wert von 787. Diese Abweichung dürfte mit auf eine teilweise Dissoziation zurückzuführen sein. Die quantitative EPR-Messung ergibt einen Dissoziationsgrad von ca. 0,5 % in einer $10^{-2}$ m benzolischen Lösung von XXVII bei ungefähr $20^{\circ}$.

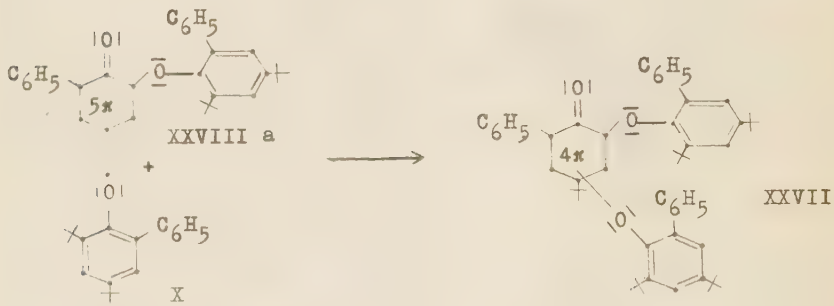
In Umkehrung der reduktiven Spaltung liess sich die Chinolätherstruktur von XXVII auch durch Teilsynthese aus den beiden Spaltungsphenolen II und XXVIII sichern. Dazu wurde das in Petroläther gelöste Phenol XXVIII wie üblich mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung dehydriert und das dabei entstehende Aroxyl XXVIIIa mit dem Phenol II im Mol.-Verhältnis 2 Aroxyl : 1 Phenol umgesetzt. Dabei wurde in 95-proz. Ausbeute eine Verbindung erhalten, deren Mischschmp. mit XXVII keine Depression zeigte. Ebenso waren beide IR-Spektren identisch.

Dass die Verbindung in so hoher Ausbeute erhalten werden konnte, liess sich durch Arbeiten in Petroläther erreichen, in dem sowohl die beiden Phenole II und XXVIII als auch die Radikale X und XXVIIIa leicht, der Chinoläther XXVII aber kaum löslich ist. Dadurch lässt sich das konzentrationsabhängige Redoxgleichgewicht der Radikale (vgl. S.48) einsinnig zugunsten von XXVII verschieben.

Das folgende Formelschema soll den Syntheseweg verdeutlichen:



XXVIII a II XXVIII X



XXVII

2 XXVIII a + II ⟶ XXVII + XXVIII

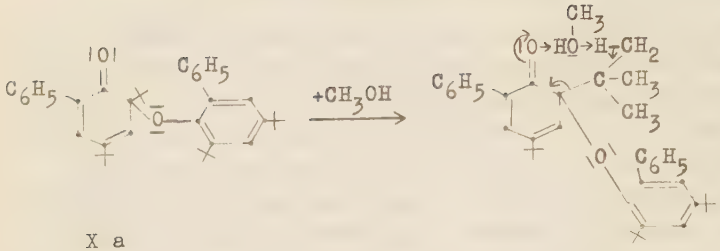
1 Mol. Aroxyl XXVIIIa dehydriert zunächst II zum Aroxyl X und geht dabei selbst in XXVIII über. Ein zweites Mol. XXVIIIa tritt nun mit dem entstandenen Aroxyl X unter Bildung des Chinoläthers XXVII zusammen. Diese Synthese zeigt, dass XXVII nur aus den beiden phenolischen Bruchstücken XXVIII und II aufgebaut ist. Welches dieser Bruchstücke als benzoide und welches als chinolide Komponente des Chinoläthers XXVII fungiert, bleibt unentschieden. Ebenso lässt sich zwischen o- und p-chinolider Verknüpfung keine Entscheidung treffen.

β) Versuche zur Aufklärung der Methanolreaktion

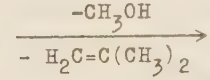
Zur näheren Untersuchung der Methanolreaktion bezüglich der Wirkungsweise des Methanols wurden benzolische Lösungen des Radikals X unter vergleichbaren Bedingungen mit anderen Alkoholen umgesetzt. Mit Äthanol tritt die Entfärbung der Radikallösung in der gleichen Zeit ein wie bei Methanolzugabe. Dabei wird Azetaldehyd entwickelt, welcher gaschromatographisch nachgewiesen wurde, ohne dass es zur Abscheidung eines kristallinen Reaktionsproduktes kommt. Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende, nicht kristallisierbare Öl lässt sich unzersetzt fraktioniert destillieren. Aus der Hauptfraktion werden 65 % des ursprünglich eingesetzten Phenols II zurückgewonnen. Demnach hat im wesentlichen eine Oxydation des Äthanols stattgefunden. Das gleiche Bild ergibt sich bei der Umsetzung mit Benzylalkohol[46]. Dabei verläuft allerdings die Entfärbung der Radikallösung viel rascher als mit Äthanol, wobei neben Benzaldehyd in 76-proz. Ausbeute das Ausgangsphenol II entsteht. Der gebildete Benzaldehyd wurde als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon nachgewiesen. Mit tert.-Butanol schliesslich tritt überhaupt keine Reaktion ein.

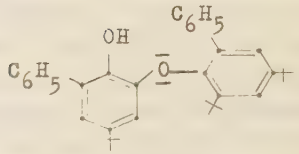
Zwischen Alkoholen wie Äthanol oder Benzylalkohol und dem Aroxyl X finden also Redox-Reaktionen statt, wobei das Aroxyl X unter Dehydrierung der Alkohole zu den Aldehyden in das Phenol II übergeht. Dagegen findet man bei der Umsetzung mit Methanol keine Spur Formaldehyd. Die Möglichkeit, dass primär Formaldehyd entsteht, der sich durch eine Folgereaktion seinem Nachweis entzieht, lässt sich ebenfalls ausschliessen. Setzt man nämlich einer Lösung des Radikals X Formaldehyd zu, zu tritt eine Entfärbung erst nach tagelangem Schütteln der Reaktionsmischung ein, wobei die Selbstzersetzung des Aroxyls X derartig ins Gewicht fällt, dass sich keine definierten Reaktionsprodukte isolieren lassen.

Das unterschiedliche Verhalten des Methanols lässt sich durch die Annahme erklären, dass nicht das Aroxyl X, sondern das mit diesem im Gleichgewicht stehende Dimere Xa mit Methanol reagiert. Diese Vorstellung führt zu folgender Deutung der Methanolreaktion:

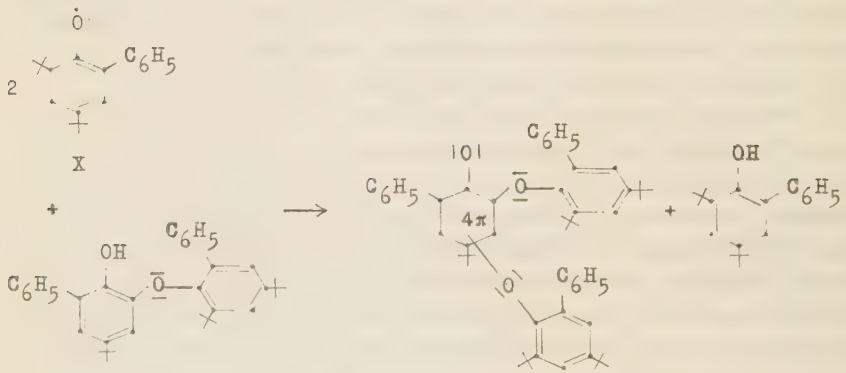


X a



XXVIII



X + XXVIII → XXVII + II

---

4 X ⟶ XXVII + $H_2C=C(CH_3)_2$ + II

Methanol lagert sich zwischen die Carbonylgruppe und die tert.-Butylgruppe des o-chinoliden Dimeren Xa ein und katalysiert durch Protonenaustausch die unter Isobutylenabspaltung verlau-

fende Aromatisierung zum o-Hydroxy-diphenyläther XXVIII. Der nächste Schritt besteht dann in einer Umsetzung des entstandenen Phenols XXVIII mit überschüssigem Aroxyl X zu dem als Reaktionsprodukt gefassten Chinoläther XXVII. Diese Umsetzung entspricht durchaus der zur Strukturermittlung von XXVII durchgeführten Teilsynthese aus dem Aroxyl XXVIIIa und dem Phenol II.

Nach diesem Mechanismus spielt das Methanol lediglich die Rolle eines protonenübertragenden Katalysators. Der für o-chinolide Verbindungen, die am chinoliden Kohlenstoff eine tert.-Butylgruppe tragen, charakteristische, unter Isobutylenabspaltung verlaufende Protonenübergang aus der tert.-Butylgruppe an den Carbonylsauerstoff verläuft also bei der Methanolreaktion nicht direkt, sondern unter Zwischenschaltung des Methanols.

Damit stellt sich die Frage, ob der Übergang von Xa in XXVIII nicht von selbst erfolgt und Methanol, in dem der Chinoläther XXVII schwer löslich ist, einfach durch Löslichkeitsverminderung dessen Ausfällung bewirkt.

Diesem Einwand lässt sich dadurch begegnen, dass man der Radikallösung an Stelle von Methanol Petroläther zusetzt. Der Chinoläther XXVII ist nämlich in Petroläther kaum löslich. Dabei findet aber weder Entfärbung noch Kristallabscheidung statt, so dass die zur Chinolätherbildung notwendige Anwesenheit des Methanols ausser Zweifel steht.

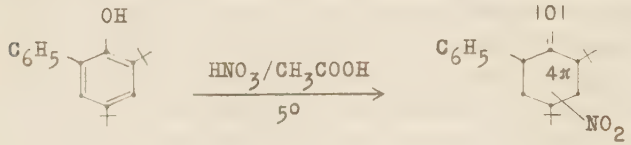
Bei anderen, leichter oxydierbaren Alkoholen läuft offensichtlich die Dehydrierung durch das Aroxyl X einer intermediären Anlagerung an das Dimere Xa den Rang ab. Die Stabilität gegen tert.-Butanol erklärt sich daraus, dass dieses weder dehydierbar noch wegen seiner räumlichen Ausdehnung zu einer intermediären Anlagerung an das Dimere befähigt ist. Durch die Methanolreaktion ist die Struktur des Radikaldimeren als o-Chinoläther Xa sehr wahrscheinlich gemacht. Aus der Verknüpfung mit dem o-ständigen tert.-butyl-substituierten C-Atom ergibt sich dann zwangsläufig die Struktur des Phenols XXVIII als o-Hydroxy-diphenyläther.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass es nicht gelingt, die Bildung des Chinoläthers XXVII mit Säure an Stelle von Methanol zu katalysieren. Dabei treten vielmehr unter rapider Entfärbung der Radikallösung Disproportionierungsreaktionen ein, wobei sich als einziges kristallines Reaktionsprodukt das Phenol II fassen lässt.

d) Chemische Eigenschaften des 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenols-(1) (II)

1. Nitrierung von II: Bildung einer chinoliden Nitroverbindung

Fügt man zu einer Lösung des Phenols II in Eisessig bei + 5° konz. Salpetersäure, so tritt sofort Gelbrotfärbung der Reaktionsmischung ein. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine hellgelbe Verbindung XXIX ab, die bei 68-70° unter Zersetzung schmilzt.




II XXIX

Ihre Struktur als chinolide Nitroverbindung folgt aus dem IR-Spektrum, welches die chinolide Doppelbande bei 6 bzw. 6,1 µ sowie Nitrobanden bei 6,5 bzw. 7,45 µ zeigt.

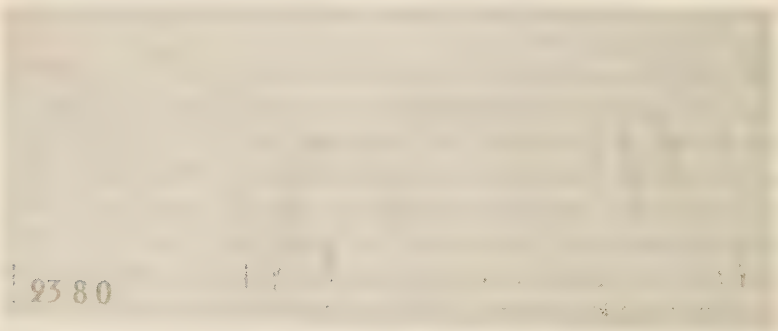



Abb.19 IR-Spektrum von XXIX

Die Umsetzung verläuft also der Nitrierung von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol-(1) durchaus analog, die unter den gleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls zur Bildung einer chinoliden Nitroverbindung führt[27]. Im Gegensatz zu jenem chinoliden Nitroderivat ist die Verbindung XXIX aber sehr instabil und verändert

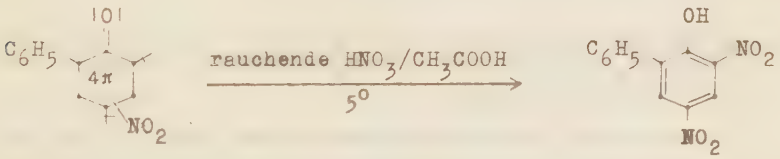
sich bereits bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Stickoxyden. Noch instabiler ist die Substanz in Lösung, wobei selbst in unpolaren Lösungsmitteln in der Kälte Zersetzung unter Stickoxydentwicklung eintritt.

Ebenso führen Solvolyseversuche mit der Verbindung XXIX zur Bildung roter Schmieren, die sich nicht kristallisieren lassen; ein dem Chinol VII entsprechendes Derivat ist dabei nicht fassbar.

Eine zu einem definierten Reaktionsprodukt führende Umsetzung findet jedoch mit rauchender Salpetersäure statt.

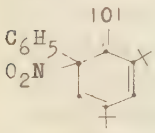
2. Umsetzung der chinoliden Nitroverbindung XXIX mit rauchender Salpetersäure: Bildung von 2-Phenyl-4,6-dinitro-phenol-(1) (XXX)

Lässt man auf die in Eisessig suspendierte chinolide Nitroverbindung XXIX bei + 5° rauchende Salpetersäure einwirken, so findet im Laufe einiger Stunden eine fast quantitative Umwandlung in das stark acide Phenol XXX statt.




XXIX XXX

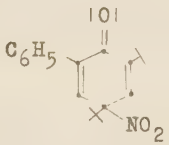
Die in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung XXX zeigt einen Schmp. von 201,5-202,5° und löst sich in Alkali unter Farbvertiefung. Die analytischen Befunde sowie das IR-Spektrum (OH-Bande bei 2,9 μ, für Nitrogruppen charakteristische Banden bei 6,45 bzw. 7,45 μ) stehen mit der angenommenen Struktur XXX in Übereinstimmung.



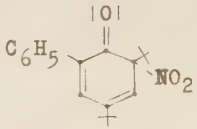

XXIX a

Durch die leicht und einsinnig verlaufende Weiternitrierung von XXIX zu XXX sind die drei den theoretisch denkbaren Verknüpfungsmöglichkeiten der chinoliden Nitroverbindung XXIX entsprechenden Strukturen insofern eingeschränkt, als eine o-chinolide Struktur XXIXa mit einer Verknüpfung der Nitrogruppe an das phenylsubstituierte C-Atom aus-

geschlossen werden kann. Gegen die Struktur XXIXa spricht auch der Befund, dass die chinolide Nitroverbindung nicht solvolysierbar ist, was bei einer Verknüpfung der Nitrogruppe mit dem phenylsubstituierten C-Atom zu erwarten wäre. Für die chinolide Nitroverbindung XXIX müssen also folgende beiden Strukturen (XXIXb oder XXIXc) in Betracht gezogen werden:



XXIX b



XXIX c

Die Verbindung XXX ist auch durch direkte Umsetzung des Phenols II mit rauchender Salpetersäure zugänglich, wobei es sehr wahrscheinlich ist, dass als Primärprodukt der Nitrierung die chinolide Nitroverbindung XXIX auftritt.

e) Konstitution und Reaktivität des 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (X)

Im Einklang mit den IR-spektroskopischen Befunden zeigen die magnetischen Messungen, dass das 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (X) in fester Form ausschliesslich als dimerer Chinoläther Xa vorliegt, der sich in Lösung in einem konzentrationsabhängigen Dissoziationsgleichgewicht mit dem monomeren Radikal X befindet. Aus der EPR-Messung lässt sich schliessen, dass der o-ständige Phenylrest nur in geringem Masse an der Mesomerie des Aroxyls teilnimmt.

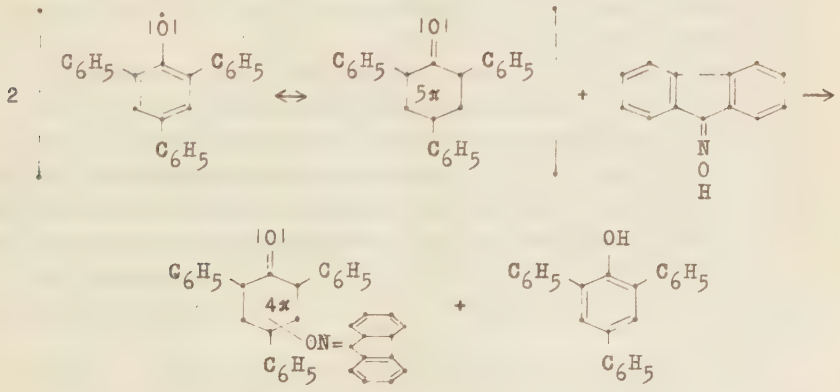
In seinem reaktiven Verhalten zeigt das Aroxyl X beträchtliche Abweichungen vom „blauen Aroxyl". Die Tendenz zur Bildung chinolider Verbindungen ist im Vergleich zum „blauen Aroxyl" beträchtlich verringert. So lassen sich beispielsweise durch Umsetzung des Aroxyls X mit Phenolen keine stabilen Chinoläther mehr gewinnen, sondern es finden als Ausweichreaktionen durchweg Dehydrierungen statt. Das Aroxyl X ist ein stärkeres Dehydrierungsmittel als das „blaue Aroxyl". In seiner Umsetzung mit aromatischen Aldehyden, die primär zur Bildung von Benzoyl-

radikalen führt, kommt wahrscheinlich das hohe Oxydationspotential zum Ausdruck. Die Weiterreaktion mit den gebildeten Benzoylradikalen erfolgt in überwiegendem Masse nach der Aroxylform, die gegenüber der Ketomethylform im reaktiven Verhalten bevorzugt scheint. In dieser Reaktionsweise zeigt das Aroxyl X eine starke Ähnlichkeit mit dem 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1). Dagegen verläuft die Umsetzung mit Oximen der entsprechenden Reaktion des „blauen Aroxyls" völlig analog und führt ebenso in guten Ausbeuten zur Bildung stabiler chinolider Oximäther.

Deshalb war es naheliegend, zu versuchen, diese Reaktion auf das 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) zu übertragen, um zu prüfen, ob sich auf diese Weise eine chinolide Verbindung darstellen lässt.

## D. Umsetzung des 2,4,6-Triphenyl-phenoxyls-(1) mit Fluorenonoxim

Die Übertragung der Oximreaktion auf das 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) gelingt ohne weiteres. Als Reaktionspartner des Aroxyls wurde Fluorenonoxim gewählt, weil die mit diesem Oxim sich bildenden chinoliden Oximäther besonders schwerlöslich sind. Die Umsetzung erfolgt wie bei anderen Aroxylen im Mol.-Verhältnis 2 Aroxyl : 1 Oxim und findet wie bei den Radikalen III und X bereits in der Kälte statt.



XXXI

Als Reaktionsprodukt lässt sich in 58-proz. Ausbeute der hellgelbe, lichtempfindliche chinolide Oximäther XXXI isolieren, der allerdings in Lösung schon in der Kälte eine schwache Radikalfärbung zeigt und damit im Vergleich zu analogen Verbindungen anderer Aroxyle eine erhöhte Instabilität aufweist. Die Struktur von XXXI als chinolider Oximäther ergibt sich aus den Analysenwerten und dem IR-Spektrum, welches bei 6 bzw. 6,1 µ die chinolide Doppelbande zeigt.

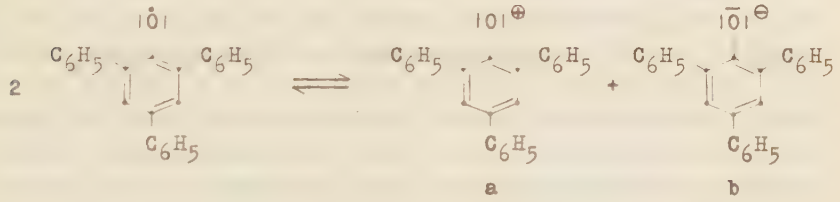
Abb.20 IR-Spektrum von XXXI

Mit der Darstellung dieses ersten chinoliden Derivates des 2,4,6-Triphenyl-phenoxyls-(1) wurde bewiesen, dass dieses Radikal nicht nur nach der Aroxylform, sondern bei einem geeigneten Reaktionspartner auch nach einer chinoliden Kohlenstoffradikalform zu reagieren vermag.

Damit sind die eingangs erläuterten, von K.Dimroth[4)] im Hinblick auf die verschiedenartige Reaktivität postulierten Unterschiede zwischen sterisch stabilisierten Aroxylen und mesomeriestabilisierten Sauerstoffradikalen weitgehend verwischt und auf graduelle Abstufungen der Reaktionsweise reduziert. Das „blaue Aroxyl" und das 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) stellen damit die beiden extremen Vertreter der Aroxylklasse dar, zwischen denen sich die Aroxyle III und X in gradueller Abstufung einordnen.

Über die Darstellung chinolider Derivate des 2,4,6-Triphenyl-phenoxyls-(1) wurde von K.Dimroth[47)] vor kurzem eben-

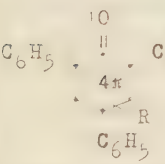
falls berichtet. Diese Substanzen wurden durch Umsetzung des 2,4,6-Triphenyl-phenoxyls-(1) mit hydroxylhaltigen Verbindungen unter Säurekatalyse erhalten. Als Reaktionsform wird aber nicht das Radikal, sondern ein durch Elektronen-Disproportionierung entstehendes Salzpaar angenommen, wie es in ähnlicher Weise von E.Müller[48)49)] zur Formulierung des festen, dimeren 4-tert.-Butyloxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) in Betracht gezogen wurde.



a b

Der Mechanismus dieser Reaktion wird von K.Dimroth[47)] folgendermassen gedeutet:

Durch Zugabe von Protonen oder protonenanalogen Verbindungen lässt sich durch Abfangen des Oxylats b das Gleichgewicht nach rechts verschieben. Das Oxonium-kation a wird dann in der mesomeren Carbenium-kation-Form durch das nucleophile Agens substituiert. Mit Säure entstehen auf diese Weise in Alkoholen aliphatische Chinoläther, in Eisessig ein Chinolacetat und in Wasser ein Chinol. Durch diese Deutung werden die eingangs erwähnten Postulate von K.Dimroth[4)] nicht angetastet, nach denen das 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) nicht als Kohlenstoffradikal reagieren kann.



R = $-OC_2H_5$, $-OCOCH_3$, -OH

Die Umsetzung mit Fluorenonoxim verlauft jedoch ohne jede Säurekatalyse, so dass eine Reaktion mit dem Aroxyl und nicht mit einem nichtradikalischen Oxonium-Oxylat-Salzpaar angenommen werden muss.

## E. Die Bedeutung sterischer und mesomerer Effekte für die Aroxylstabilisierung

Die nunmehr vorliegenden Untersuchungsergebnisse an den beiden isomeren Radikalen III und X lassen einige Schlüsse über die Bedeutung sterischer und mesomerer Effekte für die Ausbildung stabiler Aroxyle zu.

Das Aroxyl III liegt ebenso wie das „blaue Aroxyl" in festem wie in gelöstem Zustand ausschliesslich als monomeres freies Radikal vor. Trotz der mit dem Austausch der 4-ständigen tert.-Butylgruppe des „blauen Aroxyls" gegen den Phenylrest verbundenen geringeren sterischen Abschirmung der p-Stellung tritt keine Dimerisierung ein. Eine Erklärung dieses Befundes ergibt sich aus der EPR-Messung. Diese zeigt sehr eindrucksvoll, dass der 4-ständige Phenylrest an der Mesomerie des Aroxyls stark beteiligt ist. Durch diese im Vergleich zum „blauen Aroxyl" beträchtlich grössere Mesomeriestabilisierung des Aroxyls III kann die sterische Öffnung am C-Atom 4 überkompensiert werden.

Dagegen zeigt das EPR-Spektrum des Radikals X, dassder o-ständige Phenylrest nur in geringem Masse an der Mesomerie des Aroxyls teilnimmt. Seine Stabilisierungswirkung auf das Aroxyl X beruht also im wesentlichen auf sterischen Gründen. Da aber eine Phenylgruppe weniger sterisch wirksam ist als eine tert.-Butylgruppe führt der Austausch zur Dimerisierung des Aroxyls.

Im 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) kommen diese Befunde vereint zum Tragen:

Der Verlust beider o-ständiger tert.-Butylgruppen im 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) kann durch die Mesomeriewirkung des 4-ständigen Phenlyrests nicht wettgemacht werden. Die Verbindung ist daher im festen Zustand kein Aroxyl, sondern ein diamagnetischer Chinoläther, der in Lösung nur in geringem Ausmass in Aroxyle dissoziiert.

Damit tritt der sterische Effekt als dominierender Faktor der Aroxylstabilisierung und sein Vorrang vor mesomeren Effekten klar hervor. Die Behinderung des Phenoxylsauerstoffs durch zwei o-ständige, grosse raumerfüllende Reste, wie tert.-Butylgruppen ist eine notwendige,aber letztlich nicht hinreichende

Voraussetzung für die Existenz von stabilen, in festem Zustand weitgehend monomeren Radikalen. Erst das Zusammenwirken der in beiden o-Stellungen befindlichen grossen raumerfüllenden Gruppen mit einer geeigneten Gruppe in 4-Stellung (tert.-Butyl-, Phenyl-) führt zur Bildung stabiler Aroxyle.

## Zusammenfassung der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden die beiden gemisch aliphatisch-aromatisch substituierten Aroxyle 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (III) und 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (X) dargestellt, ihre Eigenschaften charakterisiert und ihre Beziehungen zu den rein aliphatisch bzw. rein aromatisch substituierten Aroxylen 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (blaues Aroxyl) und 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) untersucht.

Das 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (III) bildet in festem Zustand eine schwarzviolette, kristalline Verbindung, in Benzol eine braunstichig violette Lösung. Das Aroxyl liegt sowohl in festem wie in gelöstem Zustand ausschliesslich als monomeres freies Radikal vor. Aus der EPR-Messung ergibt sich, dass der 4-ständige Phenylrest an der Mesomerie des Sauerstoffradikals stark beteiligt ist.

Das Aroxyl III ist in seinem reaktiven Verhalten gegenüber dem „blauen Aroxyl" nicht grundlegend verändert. Die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff ist allerdings beträchtlich verringert, da zur Peroxydbildung die Delokalisierung des freien Elektrons über das erweiterte Konjugationssystem aufgehoben werden muss. Die Umsetzungen mit β-Naphthol und Fluorenonoxim führen wie beim „blauen Aroxyl" zur Bildung eines Chinol- bzw. eines chinoliden Oximäthers. Bei der Umsetzung mit Brom lässt sich die intermediäre Bildung einer chinoliden Bromverbindung durch alkalische Verseifung zum Chinol VII nachweisen. Eine Besonderheit im reaktiven Verhalten unter dem Einfluss der 4-ständigen Phenylgruppe zeigen die chinoliden Nitro- bzw. Bromverbindungen, die sich nicht in Substanz isolieren, sondern nur durch ihre Solvolyseprodukte nachweisen lassen. So kann bei der Umsetzung des 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenols-(1) (1) mit konz. Salpeter-

säure keine chinolide Nitroverbindung gefasst werden. Auf Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch tritt jedoch Hydrolyse ein, wobei sich das Chinol VII bildet. Eine ähnliche Reaktion findet bei der Einwirkung von Brom auf das in Eisessig/Methanol gelöste Phenol I statt, wobei als Methanolyseprodukt der chinoliden Bromverbindung der Chinolmethyläther IX entsteht.

Das isomere Aroxyl 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) liegt in festem Zustand ausschliesslich als dimerer, diamagnetischer Chinoläther **Xa** vor, der sich in Lösung in einem konzentrationsabhängigen Dissoziationsgleichgewicht mit dem moosgrünen freien Radikal X befindet. Aus der EPR-Messung lässt sich schliessen, dass der 2-ständige Phenylrest nur in geringem Masse an der Mesomerie des Sauerstoffradikals teilnimmt. Durch diese geringe Mesomeriestabilisierung des Aroxyls X lässt sich erklären, warum seine Empfindlichkeit gegen Sauerstoff zwar wesentlich geringer als die des „blauen Aroxyls" aber grösser als die des Radikals II ist.

In seinem reaktiven Verhalten zeigt das Aroxyl X zum Teil beträchtliche Abweichungen vom „blauen Aroxyl". So ist die Tendenz zur Bildung chinolider Verbindungen stark verringert. Durch Umsetzungen mit Phenolen lassen sich keine stabilen Chinoläther gewinnen, sondern es finden durchweg Ausweichreaktionen statt, wobei das Aroxyl X als unspezifisches Dehydrierungsmittel wirkt. Unter dimerisierender Dehydrierung verlaufen die Umsetzungen des Aroxyls mit 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) und 2,6-Di-tert.-butyl-phenol-(1). Bei der Dehydrierung von 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyl-triphenylmethan (XIV) entsteht der „innere" spirocyclische Chinoläther XV, dessen Bildung durch innermolekulare Absättigung eines intermediär auftretenden Biradikals zustande kommt. Dabei lässt sich ein monoradikalisches Primärprodukt der Dehydrierung durch EPR-Messung nachweisen. Die Umsetzung mit 4-Cyclohexyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (XVI) führt zum Chinomethid XVII, wobei intermediär das instabile Aroxyl XVIa entsteht, dessen EPR-Spektrum sich weitgehend ausdeuten lässt. Von besonderem Interesse ist dabei der Nachweis hyperkonjugierter Strukturen an der Mesomerie des Aroxyls. Mit β-Thionaphtnol schliesslich tritt wieder dimerisierende Dehydrierung zum Disulfid ein.

Die Reaktionen des Aroxyls X mit Oximen verlaufen ebenso wie beim „blauen Aroxyl" unter Bildung stabiler chinolider Oximäther. Durch Umsetzung des Aroxyls X mit 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) lässt sich der gemischte Chinoläther XXII darstellen, der in Lösung in einem temperaturabhängigen Dissoziationsgleichgewicht mit seinen beiden radikalischen Komponenten steht. Die Darstellung dieser Verbindung beweist, dass Chinoläther unter Beteiligung des Aroxyls X durchaus existenzfähig sind, falls der zweite Reaktionspartner keine Möglichkeit hat, sich durch anderweitige Stabilisierungsreaktionen der Chinolätherbildung zu entziehen, wie es bei den Umsetzungen mit Phenolen der Fall ist.

In der Umsetzung des Aroxyls X mit aromatischen Aldehyden wurde eine neue Radikalreaktion gefunden. Bei der Reaktion mit Benzaldehyd entsteht neben geringen Mengen des Phenolketons XXIII als Hauptprodukt die Verbindung XXIV, die das Benzoat des Phenols II darstellt. Die Bildung dieser beiden Reaktionsprodukte lässt den Schluss zu, dass der Primärschritt der Aldehydreaktion in der Bildung von Benzoylradikalen besteht, die sich anschliessend durch Umsetzung mit dem Aroxyl X absättigen, wobei das Phenolketon XXIII über eine instabile o-chinolide Benzoylverbindung durch Isobutylenabspaltung entsteht. Bemerkenswert ist dabei, dass die Weiterreaktion mit den Benzoylradikalen überwiegend nach der Aroxylform erfolgt, eine Reaktionsweise, die für das 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) charakteristisch ist. Bei der Umsetzung des Aroxyls X mit substituierten Benzaldehyden lassen sich lediglich substituierte Benzoate fassen, wobei die Reaktionsdauer durch die Substitution des Benzaldehyds stark beeinflusst wird. Wahrscheinlich kommt in der Aldehydreaktion das hohe Oxydationspotential des Aroxyls zum Ausdruck, durch welches die Bildung der Benzoylradikale ermöglicht wird.

Eine weitere ungewöhnliche Umsetzung findet bei der Einwirkung von Methanol auf sehr konzentrierte Lösungen des Radikals X statt. Dabei wird Isobutylen abgespalten und es lässt sich der gemischte Chinoläther XXVII isolieren, durch dessen hydrierende Spaltung man neben dem o-Hydroxy-diphenyläther XXVIII das Phenol II erhält. Bei der Dehydrierung von XXVIII entsteht das schwach grüne Aroxyl XXVIIIa, dessen Umsetzung mit dem Phenol II wieder zum Chinoläther XXVII führt. Zur Deutung der Methanolreaktion wird

angenommen, dass Methanol durch Protonenaustausch die unter Isobutylenabspaltung verlaufende Aromatisierung des o-Chinoläthers Xa zum o-Hydroxydiphenyläther XXVIII katalysiert, worauf sich dieser mit überschüssigem Aroxyl X zum Chinoläther XXVII umsetzt. Die katalytische Wirksamkeit bei dieser Reaktion ist auf Methanol beschränkt. Bei der Einwirkung anderer Alkohole wie Äthanol oder Benzylalkohol finden dagegen Redoxreaktionen statt, wobei das Aroxyl X diese Alkohole unter Übergang in das Phenol II zu den entsprechenden Aldehyden oxydiert.

Die Umsetzung des 2,4,6-Triphenyl-phenoxyls-(1) mit Fluorenonoxim führt zur Bildung des chinoliden Oximäthers XXXI. Mit der Darstellung dieses ersten chinoliden Derivates des 2,4,6-Triphenyl-phenoxyls-(1) ist der Beweis erbracht, dass dieses Aroxyl nicht ausschliesslich nach der Aroxylform, sondern auch nach einer chinoliden Kohlenstoffradikalform zu reagieren vermag. Damit verwischen sich die Unterschiede zwischen den beiden reinen Typen, und abschliessend lässt sich feststellen, dass das „blaue Aroxyl" und das 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) die beiden extremen Glieder der Verbindungsklasse der Aroxyle darstellen, zwischen denen sich die beiden neuen Aroxyle in gradueller Abstufung ihrer Reaktivität einordnen, wobei das Radikal III mehr zum „blauen Aroxyl", das Radikal X mehr zum 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) hin tendiert.

# Experimenteller Teil

## A. Allgemeines

Alle Arbeiten, bei denen stabile oder instabile Radikale auftreten, wurden unter Reinststickstoff durchgeführt. Zur Zurückhaltung von Sauerstoff wurde der von F.Meyer und G.Ronge[50] beschriebene Reinigungsturm benutzt.

Die verwendeten absoluten Lösungsmittel wurden unter Stickstoff mit Natriumdraht unter Zusatz von Benzophenon bis zum Auftreten der blauen Ketylfarbe gekocht und nach dem Abdestillieren in gut verschlossenen Gefässen über Natriumdraht aufbewahrt. Das benötigte sauerstofffreie Wasser wurde einige Minuten zum Sieden erhitzt und unter Reinststickstoff erkalten gelassen.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Ausbeuten beziehen sich auf Rohprodukte.

## B. Ausgangsphenole

### I. Darstellung von 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (I)

90 g (0,53 Mol) feingepulvertes 4-Hydroxy-diphenyl werden zusammen mit 240 g (4,28 Mol) durch Abkühlen verflüssigtem Isobutylen in den Einsatz eines 2-l-Rührautoklaven gebracht, an dessen Rührer eine zugeschmolzene Ampulle befestigt ist, die 4,5 g mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigte konz. Schwefelsäure enthält. Der Autoklav wird vorsichtig verschraubt; die Ampulle darf dabei nicht zerbrochen werden. Nach dem Aufheizen auf 135° wird die Ampulle durch Einschalten des Rührers zertrümmert. Dabei steigt die Temperatur spontan auf etwa 170° an, während der Druck von etwa 32 atü auf etwa 28 atü absinkt. Die Heizung wird nun so einreguliert, dass das Reaktionsgemisch etwa eine Stunde lang auf 160-170° gehalten wird. Gleichzeitig wird intensiv gerührt. Nun wird der Autoklav aus dem ihn umgebenden Heizmantel herausgenommen, um ein möglichst rasches Abkühlen zu erreichen. Nach etwa 4 Stunden beträgt die Temperatur noch 40° bei einem Druck von 13 atü. Das unverbrauchte Isobutylen wird abgeblasen und der Autoklav geöffnet. Das Reaktionsprodukt, das neben einem dunkel gefärbten, viskosen Öl unverbrauchtes festes 4-Hydroxy-diphenyl enthält, wird mit 1 n NaOH ausgeschüttelt und dann mit Wasser alkalifrei gewaschen. Durch Ansäuern der alkalischen Auszüge werden 25 g (0,147 Mol) nicht umgesetztes 4-Hydroxy-diphenyl zurückgewonnen. Bei der anschliessenden Fraktionierung im Hochvakuum geht nach einem geringen Vorlauf bei 145-150° / 0,1 mm ein gelbes Öl über, welches beim Anreiben mit Methanol kristallin erstarrt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 101-102° (Lit. Schmp. 101-102° [14]).

Ausbeute: 49 g (33 % d.Th.).

II. Darstellung von 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (II)

140 g (0,82 Mol) 2-Hydroxy-diphenyl werden zusammen mit 7,5 g konz. Schwefelsäure in einen 250 ml Dreihalskolben gebracht, welcher mit einem KPG-Rührer mit Gasableitungsansatz und angeschlossenem Blasenzähler, einem Gaseinleitungsrohr und einem Eintauchthermometer versehen ist. Das Gemisch wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad zum Schmelzen gebracht. Dann wird in die Schmelze unter kräftigem Rühren Isobutylengas eingeleitet, wobei die Temperatur im Reaktionsgefäss auf 60° gehalten wird. Mach etwa 4 Stunden wird kein Isobutylen mehr aufgenommen. Das Reaktionsprodukt besteht aus einem braunen Öl, welches mit 1 n NaOH ausgeschüttelt und anschliessend mit Wasser alkalifrei gewaschen wird. Nach dem Trocknen mit $Na_2SO_4$ erhält man bei der Hochvakuumdestillation als Hauptfraktion bei 130-135°/0,5 mm ein schwach gelbes Öl, welches beim Abkühlen zu einer gelblichen Kristallmasse erstarrt. Die gelblichen Kristalle werden bei 50° in Methanol gelöst und zu der Lösung solange Wasser zugefügt, bis eben keine bleibende Trübung entsteht. Beim Abkühlen unter Reiben kristallisiert die Verbindung in Form feiner, farbloser Kristalle, die nach weiterem zweimaligen Umkristallisieren aus Methanol/Wasser einen Schmp. von 57-58° zeigen. (Lit. Schmp. 56-67° [14]).
Ausbeute: 130 g (56 % d.Th.).

5,043 mg Subst.: 15,770 mg $CO_2$, 4,100 mg $H_2O$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{26}O$ | (282,4) | Ber. | C | 85,11 | H 9,22 |
| | | Gef. | C | 85,35 | H 9,10 |

## C. Herstellung und Eigenschaften neuer Aroxyle

### I. 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (III)

#### a) Darstellung von III

In einem Tropftrichter mit seitlichem Stickstoffanschluss werden 1,41 g (0,005 Mol) 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) ( in 50 ml thiophenfreiem Benzol gelöst. Dazu fügt man eine Lösung von 7,5 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 8,5 g Kaliumhydroxyd in 75 ml sauerstofffreiem Wasser. Das Gemisch wird 20 Minuten lang auf der Maschine geschüttelt, wobei sich die benzolische Schicht braunstichig tiefviolett färbt. Dann werden die beiden Schichten unter Stickstoff getrennt, und die benzolische Radikallösung so lange mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase völlig farblos ist und neutral reagiert. Nach dem Trocknen mit frisch ausgeglühtem und unter Stickstoff erkaltetem $Na_2SO_4$ wird die benzolische Radikallösung in ein mit Stickstoff gefülltes Doppelschlenkrohr übergeführt, welches unter gleichzeitigem Kühlen mit Trockeneis/Methanol im Hochvakuum abgeschmolzen wird. Durch Kühlen (-80°) des einen Schenkels des Schlenkrohrs und gelindes Erwärmen (25-30°) des andern wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die letzten Benzolreste werden im Hochvakuum entfernt. Es hinterbleiben schwarzviolette Kristalle, die durch Digerieren mit wenig absolutem Petroläther von Spuren anhaftender Schmieren befreit werden. Die im Hochvakuum getrocknete Substanz wird nach Pulvern mit Glasperlen unter Stickstoff in Ampullen abgefüllt. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 68-72°.

5,252 mg Subst.: 16,390 mg $CO_2$, 4,280 mg $H_2O$

$C_{20}H_{25}O$ (281,4) Ber. C 85,36 H 8,95

Gef. C 85,12 H 9,12

b) Magnetische Messungen von III bei 293°K

| Probe | Dauer der Isolierung (Stdn.) | $X_{Mol} \cdot 10^6$ gef. | $X_{Mol\ dia} \cdot 10^6$ n.Pascal ber. | $X_{Mol\ dia} \cdot 10^{6x)}$ gef. | $X_{Mol\ para} \cdot 10^6$ gef. | $X_{Mol\ para} \cdot 10^6$ ber. | Radikalgehalt in % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Test | 25 | 910 | -204 | -191 | 1114 | 1280 | 87 |
| Test | 48 | 797 | -204 | -191 | 1001 | 1280 | 78 |
| 0,4-proz. Benzol. Lösung | 25 | 918 | -204 | -191 | 1122 | 1280 | 88 |

x) Diamagnetische Suszeptibilität von 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (I) minus dem Inkrement für ein H-Atom.

c) Chemische Eigenschaften von III

1. Umsetzung von III mit NaJ/Eisessig: Bildung von I

2,82 g (0,01 Mol) Phenol I werden in einem 100 ml Messkolben in thiophenfreiem Benzol unter Auffüllung bis zur Messmarke gelöst. Die hergestellte n/10 Phenollösung wird mit einer Lösung von 15 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 17 g Kaliumhydroxyd in 150 ml sauerstofffreiem Wasser in der unter a) beschriebenen Weise dehydriert. Die wässrige Lösung wird abgetrennt, die benzolische Radikallösung gewaschen und anschliessend mit $Na_2SO_4$ getrocknet.

50 ml der benzolischen Radikallösung werden abpipettiert und rasch zu einer NaJ/Eisessiglösung gegeben, in die man znr Erzeugung einer inerten Gasatmosphäre kleine Stückchen Trocken-

eis einwirft[1]. Dabei verschwindet die Radikalfarbe sofort unter gleichzeitiger Jodausscheidung. Nach Verdünnung mit 100 ml sauerstofffreiem Wasser wird das ausgeschiedene Jod durch Titration mit n/10 Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

Verbrauch an n/10 Natriumthiosulfatlösung: 49 ml, entsprechend einem Radikalgehalt von 98 %.
Aus der austitrierten Lösung werden 1,27 g Ausgangsphenol zurückgewonnen. Schmp. 101-102°, Mischschmp. mit I 101-102°.
Ausbeute: 1,27 g (92 % d.Th. bezogen aus die ausgeschiedene Jodmenge).

0,335 g (0,00119 Mol) der zur magnetischen Messung gelangten festen Probe III (Isolierungsdauer 25 Stdn.) werden in 20 ml Benzol gelöst, und wie beschrieben, jodometrisch titriert. Verbrauch an n/10 Natriumthiosulfatlösung: 10,5 ml, entsprechend einem Radikalgehalt von 88,2 %.

0,436 g (0,00155 Mol) der zur magnetischen Messung gelangten festen Probe III (Isolierungsdauer 48 Stdn.) werden in 20 ml Benzol gelöst, und wie beschrieben, jodometrisch titriert. Verbrauch an n/10 Natriumthiosulfatlösung: 11,8 ml, entsprechend einem Radikalgehalt von 76,2 %.

2. Umsetzung von III mit Sauerstoff: Darstellung von IV

2,11 g (0,0075 Mol) Phenol I werden in 75 ml thiophenfreiem Benzol gelöst und mit einer Lösung von 11,5 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 12,5 g Kaliumhydroxyd in 110 ml sauerstofffreiem Wasser in der unter a) beschriebenen Weise dehydriert. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird die benzolische Radikallösung gewaschen und mit $Na_2SO_4$ getrocknet. Die benzolische Radikallösung wird in eine Gaswaschflasche filtriert. Unter Aussenkühlung mit Eiswasser und Vorschaltung eines mit festem Kaliumhydroxyd beschickten Trockenrohrs wird mit der Wasserstrahlpumpe ein langsamer Luftstrom durch die Radikallösung gesaugt. Dabei verfärbt sich die dunkelviolette Lösung im Laufe mehrerer Stunden

nach Gelb. Anschliessend wird das Lösungsmittel unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad im Vakuum abgezogen. Es hinterbleibt ein schmieriger, gelber Rückstand, aus dem beim Anreiben und Digerieren mit Methanol 1,85 g schwach gelbliche Kristalle gewonnen werden, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Aceton fast farblos sind und unter Zersetzung von 140-141° schmelzen. Die erhaltene Verbindung IV setzt aus NaJ/Eisessiglösung sofort Jod in Freiheit.

Ausbeute: 1,85 g (83 % d.Th. bezogen auf die eingesetzte Menge Phenol I).

4,436 mg Subst.: 13,105 mg $CO_2$, 3,410 mg $H_2O$

$C_{40}H_{50}O_4$ (594,8) Ber. C 80,77 H 8,47

Gef. C 80,65 H 8,61

2,84 mg Subst.: 48,84 mg Camphen, K 31, t = 3,2°

Mol.-Gew. 563 (nach Rast in Camphen)

3. Umsetzung von III mit β-Naphthol: Darstellung von V

1,41 g (0,005 Mol) Phenol I werden in 50 ml thiophenfreiem Benzol gelöst und mit einer Lösung von 7,5 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 8,5 g Kaliumhydroxyd in 75 ml sauerstofffreiem Wasser in der unter a) beschriebenen Weise dehydriert. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird die gründlich gewaschene benzolische Radikallösung mit einer n/10 Lösung von β-Naphthol in Benzol bis zum Farbumschlag nach Gelb titriert. Dabei werden 24,6 ml der β-Naphthollösung verbraucht. Die resultierende gelbe Reaktionslösung wird erneut mit der halben Menge der angegebenen alkalischen Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung oxydiert und die dabei entstehende tief violette Radikallösung nach Abtrennen der wässrigen Schicht und Waschen wieder bis zum Farbumschlag mit n/10 β-Naphthollösung titriert. Der Verbrauch an β-Naphthollösung beträgt dabei 12,1 ml. Die Dehydrierung der gelben Lösung wird nochmals mit einem Viertel der ursprünglich angewendeten Menge Oxydationslösung wiederholt. Nach dem Ab-

trennen der wässrigen Schicht und dem Waschen der Radikallösung werden zur Entfärbung weitere 5,8 ml n/10 β-Naphthollösung verbraucht.

Verbrauch an n/10 β-Naphthollösung in ml:

Ber. 25 ; 12,5; 6,25

Gef. 24,6; 12,1 ; 5,8

Nach dem Abziehen des Benzols im Vakuum unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad hinterbleibt eine gelbe Schmiere, die in Petroläther (Sdp. 30-50°) unter Erwärmen gelöst wird. Nach mehreren Tagen scheiden sich gelbe Kristalle aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 100-101° unter Zers. schmelzen.
Ausbeute: 1,5 g (83 % d.Th. bezogen auf die eingesetzte Menge Phenol I).

5,000 mg Subst.: 15,520 mg $CO_2$, 3,420 mg $H_2O$

$C_{30}H_{32}O_2$ (424,4) Ber. C 84,89 H 7,60

Gef. C 84,73 H 7,66

3,4 mg Subst.: 40,18 mg Camphen, K 31, t = 6,7°

Mol.-Gew. 392 (nach Rast in Camphen)

4. Umsetzung von III mit Fluorenonoxim: Darstellung von VI

0,976 g (0,005 Mol) Fluorenonoxim werden in einem 250 ml Dreihalskolben, welcher mit einem KPG-Rührer mit Stickstoffanschluss und einer Phenyllithiumbürette versehen ist, unter Stickstoff in 20 ml Benzol suspendiert. Unter kräftigem Rühren lässt man zu der benzolischen Suspension aus der Phenyllithiumbürette 100 ml einer benzolischen Lösung von III tropfen, welche insgesamt 2,81 g (0,01 Mol) Radikal III enthalten. Jeder einfallende Tropfen der Radikallösung wird sofort entfärbt, während das suspendierte Oxim langsam in Lösung geht. Nach Beendigung des Zutropfens ist die Reaktionslösung gelb gefärbt.

Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad hinterbleibt ein gelber schmieriger Rückstand, aus welchem sich beim Anreiben mit Methanol hellgelbe Kristalle abscheiden, welche durch Digerieren mit Methanol von anhaftenden Schmieren befreit werden. Zweimaliges Umkristallisieren des Rohproduktes aus Aceton auf dem Wasserbad ergibt hellgelbe, lichtempfindliche Kristalle, die bei 122-123° unter Zers. schmelzen.
Ausbeute: 2,1 g (87,5 % d.Th.).

4,981 mg Subst.: 15,250 mg $CO_2$, 3,090 mg $H_2O$
2,988 mg Subst.: 0,088 ccm $N_2$ (29°, 713 mm)

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{33}H_{33}NO_2$ | (475,6) | Ber. | C | 83,33 | H | 7,00 | N 2,94 |
| | | Gef. | C | 83,54 | H | 6,94 | N 3,12 |

5. Umsetzung von III mit Brom/NaOH: Darstellung von VII

1,41 g (0,005 Mol) Phenol I werden in 50 ml thiophenfreiem Benzol gelöst und mit einer Lösung von 7,5 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 8,5 g Kaliumhydroxyd in 75 ml sauerstofffreiem Wasser in der unter a) beschriebenen Weise dehydriert. Nach Abtrennen der wässrigem Phase wird die benzolische Radikallösung gewaschen und unter kräftigem Schütteln bis zum Verschwinden der Radikalfarbe mit einer verdünnten, benzolischen Bromlösung versetzt. Gegen Ende der Reaktion ist die Lösung orangegelb gefärbt. Nach Abziehen des Benzols im Vakuum unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad hinterbleibt ein braunrotes Öl, welches in Tetrahydrofuran gelöst wird. Beim Versetzen dieser Lösung mit 2 n NaOH bilden sich zwei Schichten. Das bei der Umsetzung entstandene Radikal III färbt dabei die obere Schicht tief violett. Man kocht eine halbe Stunde unter Rückfluss, wobei eine Homogenisierung beider Phasen eintritt und die Radikalfarbe nach Braunrot umschlägt. Beim Abkühlen trennt sich die Lösung wieder in zwei Schichten. Die untere wässrig-alkalische Schicht wird abgetrennt und die obere, braunrote Tetrahydrofuran-Schicht im

Vakuum eingeengt. Dabei scheiden sich braune Schmieren ab, die nach Digerieren mit Methanol in Petroläther unter Erwärmen gelöst werden. Nach längerem Aufbewahren fallen grobe, farblose Kristelle aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 137-138° darstellen und mit dem aus den Nitrierungsprodukten von I isolierten Chinol VII vom Schmp. 137-138° keine Depression geben.
Ausbeute: 0,63 g (42,3 % d.Th.).

d) Chemische Eigenschaften von I

1. Umsetzung von I mit konz. Salpetersäure und Hydrolyse: Bildung von VII

0,71 g (0,0025 Mol) Phenol I werden in 7,5 ml Eisessig gelöst. Unter Aussenkühlung mit Eiswasser und kräftigem Schütteln lässt man 0,7 g konz. Salpetersäure zutropfen. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot und scheidet auf Zusatz von Wasser ein rotes Öl ab, welches sofort in Äther aufgenommen und mit Wasser säurefrei gewaschen wird. Nach dem Trocknen der Ätherschicht mit $Na_2SO_4$ wird der Äther im Vakuum abgezogen, wobei eine rotbraune Schmiere hinterbleibt. Diese wird in Petroläther (Sdp. 30-50°) gelöst. Nach einiger Zeit scheiden sich rote Kristalle und gelbliche Nadeln ab, die durch Auslesen voneinander getrennt werden. Die gelblichen Nadeln werden zur Entfernung anhaftender Spuren der roten Verbindung mit Petroläther digeriert und anschliessend zweimal aus Petroläther umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln vom Schmp. 137-138°.
Ausbeute: 70 mg (9,3 % d.Th.).

5,002 mg Subst.: 14,765 mg $CO_2$, 3,970 mg $H_2O$

$C_{20}H_{26}O_2$ (298,4) Ber. C 80,50 H 8,78

Gef. C 80,56 H 8,88

1,1 mg Subst.: 29,3 mg Camphen, K 31, t = 3,7°
Mol-Gew. 315 (nach Rast in Camphen)

2. Umsetzung von I mit konz. Salpetersäure: Darstellung von VIII

2,82 g (0,01 Mol) Phenol I werden in 10 ml Eisessig suspendiert und unter kräftigem Rühren bei Zimmertemperatur tropfenweise mit 3 g konz. Salpetersäure versetzt. Das Rühren wird so lange fortgesetzt, bis alles Phenol in Lösung gegangen ist, wobei zunehmende Rotfärbung auftritt. Nach eintägigem Aufbewahren im Kühlschrank scheiden sich braunrote Kristalle aus, welche nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 130-150°) unter Zers. von 152-154° schmelzen.
Ausbeute: 2 g (70 % d.Th.).

4,469 mg Subst.: 11,035 mg $CO_2$, 2,180 mg $H_2O$
3,183 mg Subst.: 0,193 ccm $N_2$ (27°, 731 mm)

$C_{16}H_{15}O_4N$ (285,2) Ber. C 67,36 H 5,30 N 4,91
Gef. C 67,37 H 5,46 N 4,78

0,1432 g Subst.: 9,4586 g Benzol, K 5,1, t = 0,276°
Mol.-Gew. 279 (nach Beckmann in Benzol)

3. Umsetzung von I mit Brom/Methanol: Darstellung von IX

1,41 g (0,005 Mol) Phenol I werden in einem Gemisch von 20 ml Eisessig und 20 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird in einer Eis/Kochsalz-Mischung auf -10° gekühlt und unter kräftigem Schütteln tropfenweise mit 1 g Brom versetzt. Die Tropfgeschwindigkeit wird so reguliert, dass die Innentemperatur nicht über -5° ansteigt. Auf Zugabe von Wasser zu der gelben Lösung scheidet sich ein gelbes Öl ab, das nach mehreren Stunden im Kühlschrank kristallin erstarrt. Die braungelben Kristalle werden abgesaugt und aus Petroläther (Sdp. 30-50°) umkristallisiert. Dabei scheiden sich zwei Verbindungen ab, eine gelbliche und eine farblose, die, nachdem die üblichen Trennungsverfahren nicht zum Ziele führten, durch Auslesen getrennt wurden. Die farblose Substanz wurde als Phenol I identifiziert. Die gelb-

lichen Kristalle (IX) sind nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther ebenfalls farblos und schmelzen bei 70-72°. Ausbeute: 0,65 g (42 % d.Th.).

4,966 mg Subst.: 14,690 mg $CO_2$, 3,970 mg $H_2O$

$C_{21}H_{28}O_2$ (312,4) Ber. C 80,73 H 9,03

Gef. C 80,75 H 8,95

2,84 mg Subst.: 30,43 mg Camphen, K 31, t = 9,7°

Mol.-Gew. 298 (nach Rast in Camphen)

II. 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (X)

a) Darstellung von X

1. Darstellung einer benzolischen Lösung von X

In einem Tropftrichter mit seitlichem Stickstoffanschluss werden 2,82 g (0,01 Mol) 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (II) in 100 ml thiophenfreiem Benzol gelöst. Dazu fügt man eine Lösung von 15 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 17 g Kaliumhydroxyd in 150 ml sauerstofffreiem Wasser. Die Mischung wird 10 Minuten lang kräftig mit der Hand geschüttelt, wobei sich die benzolische Schicht moosgrün färbt. (Bei Verwendung von Petroläther als Lösungsmittel ist die organische Phase blaugrün gefärbt.) Nach Abtrennen der wässrig-alkalischen Schicht wird die benzolische Radikallösung so lange mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen, bis die wässrige Lösung völlig farblos ist und neutral reagiert. Anschliessend wird die Radikallösung mit frisch ausgeglühtem und unter Stickstoff erkaltetem $Na_2SO_4$ getrocknet.

2. Darstellung des Dimeren von X (Xa)

Eine wie unter 1) hergestellte Radikallösung wird in ein mit Stickstoff gefülltes Doppelschlenkrohr übergeführt, welches anschliessend unter gleichzeitigem Kühlen mit Trockeneis/Methanol im Hochvakuum abgeschmolzen wird. Durch starkes Kühlen (-80°) des einen Schenkels des Schlenkrohrs und gelindes Erwärmen (25-30°) des anderen destilliert man das Lösungsmittel ab. Dabei hinterbleibt ein voluminöser, schwach grünlich gefärbter Schaum, der sich nicht zur Kristallisation bringen lässt, und schon kurze Zeit nach seiner Herstellung teilweise zusammenbackt.

b) Magnetische Messungen von X bzw. Xa bei 293°K

| obe | $X_{Mol} \cdot 10^6$ | $X_{Mol\ dia} \cdot 10^6$ n.Pascal | $X_{Mol\ dia} \cdot 10^6$ x) | $X_{Mol\ para} \cdot 10^6$ | $X_{Mol\ para} \cdot 10^6$ | Radikal-gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gef. | ber. | gef. | gef. | ber. | in % |
| -proz. nzol. sung | - 36 | - 204 | - 191 | 168 | 1280 | 13 |
| -proz. izol. sung | 81 | - 204 | - 191 | 285 | 1280 | 22 |
| st | - 205 | - 204 | - 191 | 0 | 1280 | 0 |

x) Diamagnetische Suszeptibilität von 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (II) minus dem Inkrement für ein H-Atom.

c) Chemische Eigenschaften von X

1. Selbstzersetzung

2,82 g (0,01 Mol) Phenol II werden in einem 100 ml Messkolben in thiophenfreiem Benzol unter Auffüllung bis zur Messmarke gelöst. Die somit hergestellte n/10 Phenollösung wird mit einer Lösung von 15 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 17 g Kaliumhydroxyd in 150 ml sauerstofffreiem Wasser in der unter a) 1. beschriebenen Weise dehydriert. Nach dem Abtrennen der Oxydationslösung wird die Radikallösung gewaschen und mit $Na_2SO_4$ getrocknet.

1 ml der Radikallösung wird unter Stickstoff mit thiophenfreiem Benzol auf ein Gesamtvolumen von 10 ml verdünnt. Eine Probe der somit erhaltenen $10^{-2}$ m benzolischen Lösung von X wird in ein vorher mit Stickstoff gefülltes, zur EPR-Messung geeignetes Röhrchen gegeben und unter Stickstoff abgeschmolzen. Der zeitliche Abfall der Radikalkonzentration wird durch quantitative EPR-Messung verfolgt:

| Zeit (Stdn./Min.) | 0 | 3/45 | 6/10 | 21/45 |
|---|---|---|---|---|
| Intensität des Signals (in willkürlichen Einheiten) | 75 | 70 | 65 | 46 |

2. Umsetzung von X mit NaJ/Eisessig: Bildung von II

2,82 g (0,01 Mol) Phenol II werden in einem 100 ml Messkolben in thiophenfreiem Benzol unter Auffüllung bis zur Messmarke gelöst. Die somit hergestellte n/10 Phenollösung wird mit einer Lösung von 15 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 17 g Kaliumhydroxyd in 150 ml sauerstofffreiem Wasser in der unter a) 1. beschriebenen Weise dehydriert. Nach dem Abtrennen der Oxydationslösung wird die Radikallösung gewaschen und mit $Na_2SO_4$ getrocknet.

50 ml der frisch bereiteten benzolischen Radikallösung werden abpipettiert und zu einer NaJ/Eisessiglösung gegeben, in welche kleine Stückchen Trockeneis eingeworfen werden[1]. Dabei verschwindet die Radikalfarbe unter gleichzeitiger Jodausscheidung. Nach Verdünnung mit 100 ml sauerstofffreiem Wasser wird die ausgeschiedene Jodmenge mit n/10 Natriumthiosulfatlösung titriert.

Verbrauch an n/10 Natriumthiosulfatlösung: 49,6 ml, entsprechend einem Dehydrierungsgrad von 99,2 %.
Aus der austitrierten Lösung werden 1,23 g Ausgangsphenol zurückgewonnen. Schmp. 56,5-57,5°, Mischschmp. mit II 56,5-57,5°.
Ausbeute: 1,23 g (88 % d.Th. bezogen auf die ausgeschiedene Jodmenge).

4 g (0,0145 Mol) Phenol II werden in 16 g thiophenfreiem Benzol gelöst. Die somit hergestellte 20-proz. benzolische Phenollösung wird mit einer Lösung von 15 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 17 g Kaliumhydroxyd in 100 ml sauerstoffreiem Wasser in der unter a) 1. beschriebenen Weise dehydriert. Nach dem Abtrennen der Oxydationslösung wird die Radikallösung gewaschen und mit $Na_2SO_4$ getrocknet.
2,73 g der zur magnetischen Messung gelangten Radikallösung werden mit wenig Benzol verdünnt, und wie beschrieben, jodometrisch titriert.
Verbrauch an n/10 Natriumthiosulfatlösung: 18,95 ml, entsprechend einem Dehydrierungsgrad von 98 %.

4 g (0,0145 Mol) Phenol II werden in 36 ml thiophenfreiem Benzol gelöst. Die somit hergestellte 10-proz. benzolische Phenollösung wird mit einer Lösung von 15 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 17 g Kaliumhydroxyd in 100 ml sauerstofffreiem Wasser in der unter a) 1. beschriebenen Weise dehydriert. Nach dem Abtrennen der Oxydationslösung wird die Radikallösung gewaschen und mit $Na_2SO_4$ getrocknet.
4,37 g der zur magnetischen Messung gelangten Radikallösung werden mit wenig Benzol verdünnt, und wie beschrieben, jodometrisch

titriert.
Verbrauch an n/10 Natriumthiosulfatlösung: 15 ml, entsprechend einem Dehydrierungsgrad von 97 %.

2,82 g (0,01 Mol) Phenol II werden in einem 100 ml Messkolben in thiophenfreiem absolutem Benzol unter Auffüllung bis zur Messmarke gelöst. Die somit hergestellte n/10 Phenollösung wird in ein mit Stickstoff gefülltes Doppelschlenkrohr mit G4-Fritte übergeführt, welches nach Zugabe von 20 g $PbO_2$ unter gleichzeitigem Kühlen mit Trockeneis/Methanol im Hochvakuum abgeschmolzen wird. Das Gemisch wird zwei Stunden lang auf der Maschine geschüttelt, wobei sich die benzolische Lösung in zunehmendem Masse moosgrün färbt. Nach dem Absetzenlassen des $PbO_2$ wird die Radikallösung in den anderen Schenkel des Doppelschlenkrohrs filtriert, indem man diesen durch Eintauchen in eine Kältemischung stark abkühlt. Nach dem Öffnen des Schlenkrohrs unter Stickstoff werden 50 ml der Radikallösung abpipettiert, und wie beschrieben, jodometrisch titriert.
Verbrauch an n/10 Natriumthiosulfatlösung: 34,5 ml, entsprechend einem Dehydrierungsgrad von 69 %.

3. Umsetzung von X mit Sauerstoff: Darstellung von XI

2,82 g (0,01 Mol) Phenol II werden in 100 ml Petroläther (Sdp. 50-70°) gelöst und mit einer Lösung von 15 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 17 g Kaliumhydroxyd in 120 ml sauerstofffreiem Wasser in der unter a) 1. beschriebenen Weise dehydriert. Nach Abtrennen der Oxydationslösung wird die blaugrüne Radikallösung gewaschen und mit $Na_2SO_4$ getrocknet. Die Radikallösung wird dann in eine Gaswaschflasche filtriert. Unter Lichtausschluss und Aussenkühlung mit Eiswasser wird mit der Wasserstrahlpumpe ein langsamer, trockener Luftstrom durch die Radikallösung gesaugt, welche sich dabei im Laufe einiger Stunden nach Gelb entfärbt. Anschliessend wird das Lösungsmittel unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad im Vakuum abgezogen. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, welches bei Entfernung der letzten Spuren des Lösungsmittels im Hochvakuum teilweise kristallisiert. Man

digeriert mit wenig kaltem Methanol zur Entfernung anhaftender Schmieren und kristallisiert anschliessend mehrere Male aus Methanol um. Dabei erhält man hellgelbe Kristalle, die unter Zers. bei 104-105° schmelzen und sich unter Lichteinfluss nach kurzer Zeit braun färben. Aus NaJ/Eisessiglösung wird sofort Jod in Freiheit gesetzt.
Ausbeute: 2,7 g (90 % d.Th. bezogen auf die eingesetzte Menge Phenol II).

5,061 mg Subst.: 14,985 mg $CO_2$, 3,880 mg $H_2O$

$C_{40}H_{50}O_4$ (594,8) Ber. C 80,77 H 8,47
Gef. C 80,81 H 8,58

0,2618 g Subst.: 10,9463 g Benzol , K 5,1, t = 0,214°
Mol.-Gew. 567 (nach Beckmann in Benzol)

4. Umsetzungen von X mit Phenolen

α) Umsetzung mit 2,6-Di-tert.-butyl-phenol-(1):
Darstellung von XII

1,55 g (0,0075 Mol) 2,6-Di-tert.-butyl-phenol-(1) werden in einem 250 ml Dreihalskolben, welcher mit einem KPG-Rührer mit Stickstoffanschluss und einer Phenyllithiumbürette versehen ist, unter Stickstoff in 10 ml Benzol gelöst. Unter kräftigem Rühren lässt man zu der benzolischen Lösung aus der Phenyllithiumbürette 83,8 ml einer benzolischen Lösung von X tropfen, die insgesamt 4,22 g (0,015 Mol) Radikal X enthalten. Jeder einfallende Tropfen der Radikallösung wird sofort entfärbt, während sich die Reaktionslösung langsam tiefrot färbt. Der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende schmierige, rote Rückstand wird mit Methanol digeriert. Dabei bleiben 1,5 g eines braunen Pulvers ungelöst. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man violettrote, metallisch glänzende Nadeln vom Schmp. 241-243°: 3,5,3',5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon (XII) (Lit. Schmp.: 246° [51]).
Ausbeute: 1,2 g (78 % d.Th.).

β) Umsetzung mit 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1):

Darstellung von XIII

1,32 g (0,006 Mol) 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) werden unter Stickstoff in 100 ml Benzol gelöst, und wie unter α) beschrieben, unter kräftigem Rühren mit 100 ml einer benzolischen Lösung von X umgesetzt, die insgesamt 5,06 g (0,018 Mol) Radikal X enthalten. Jeder einfallende Tropfen der Radikallösung wird sofort entfärbt, während sich die Reaktionslösung über eine hellgelbe Zwischenfärbung rötlichgelb färbt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbroter, gummiartiger Rückstand, aus dem sich beim Anreiben und Digerieren mit Methanol ziegelrote Kristalle abscheiden. Nach der anschliessenden Vakuumsublimation und einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man rote, metallisch glänzende Kristalle, die bei 295-297° unter Zers. schmelzen: 3,5,3',5'-Tetra-tert.-butyl-stilbenchinon (XIII) (Lit. Schmp.: 300° [31]).
Ausbeute: 0,8 g (61 % d.Th.).

γ) Umsetzung mit 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyl-triphenylmethan (XIV)

αα) Darstellung von XIV

30,9 g (0,15 Mol) 2,4-Di-tert.-butyl-phenol-(1) und 7,95 g (0,075 Mol) frisch destillierter Benzaldehyd werden in einem mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr versehenen 250 ml Dreihalskolben in 50 ml Petroläther (Sdp.130-150 gelöst. Die Mischung wird unter kräftigem Rühren und Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff vier Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird die gelbrote Reaktionslösung mit Wasser gewaschen und anschliessend mit Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit $Na_2SO_4$ wird die Lösung abfiltriert und das Lösungsmittel unter Erwärmen im Vakuum abgezogen. Es hinterbleibt ein zähes, gelbrotes Öl, welches in Petroläther (Sdp. 50-50°) gelöst und bei -10° aufbewahrt wird.

Nach längerem Stehenlassen kristallisiert eine gelbliche Substanz aus, aus der sich nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 139-140° gewinnen lassen. Ausbeute: 29,4 g (78 % d.Th.).

4,828 mg Subst.: 14,820 mg $CO_2$, 4,180 mg $H_2O$

$C_{35}H_{48}O_2$ (500,7) Ber. C 83,95 H 9,67
Gef. C 83,76 H 9,69

ββ) Darstellung von XV

2,5 g (0,005 Mol) XIV werden unter Stickstoff in 10 ml Benzol gelöst, und wie unter α) beschrieben, unter kräftigem Rühren mit 64,2 ml einer benzolischen Lösung von X umgesetzt, die insgesamt 2,81 g (0,01 Mol) Radikal X enthalten. Jeder einfallende Tropfen der Radikallösung wird sofort entfärbt, wobei sich die Reaktionslösung in zunehmendem Masse gelb färbt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein schmieriger, gelber Rückstand, aus dem sich beim Anreiben mit Methanol gelbe Kristalle abscheiden, die durch Digerieren mit Methanol von anhaftenden Schmieren befreit werden. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 50-70°) erhält man hellgelbe Kristalle vom Schmp. 164-165°. Ausbeute: 2,0 g (80 % d.Th.).

4,978 mg Subst.: 15,380 mg $CO_2$, 4,110 mg $H_2O$

$C_{35}H_{46}O_2$ (498,7) Ber. C 84,29 H 9,30
Gef. C 84,35 H 9,24

0,1613 g Subst.: 10,4530 g Benzol, K 5,1, t = 0,164°

Mol.-Gew. 477 (nach Beckmann in Benzol)

δ) Umsetzung mit 4-Cyclohexyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (XVI)

αα) Darstellung von XVI

Die Darstellung von XVI erfolgt nach einer amerikanischen Patentvorschrift[17].
52,8 g (0,3 Mol) 4-Cyclohexyl-phenol-(1) werden mit 2,5 g konz. Schwefelsäure vermengt und in einen 150 ml Dreihalskolben gebracht, welcher mit einem KPG-Rührer mit Gasableitungsansatz und angeschlossenem Blasenzähler, einem Gaseinleitungsrohr und einem Eintauchthermometer versehen ist. Nach Erwärmen des Gemisches auf 70° auf dem Wasserbad leitet man Isobutylengas ein. Die Reaktion setzt am Einleitungsrohr ein und schreitet unter Wärmeentwicklung und Verflüssigung des Gemisches fort. Nach vierstündigem Einleiten unter kräftigem Rühren wird kein Isobutylen mehr aufgenommen. Während der Reaktion wird die Temperatur auf 70° gehalten. Das flüssige bräunliche Reaktionsprodukt wird mit 1 n NaOH ausgeschüttelt und dann mit Wasser alkalifrei gewaschen. Aus dem nun braungelben Öl kristallisiert eine fast farblose Substanz aus, welche nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 114,5-115,5° bildet (Lit. Schmp.: 110° [17]; 98-99° [14]).
Ausbeute: 64 g (74 % d.Th.).

5,028 mg Subst.: 15,300 mg $CO_2$, 4,880 mg $H_2O$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{32}O$ | (288,4) | Ber. | C | 83,27 | H 11,18 |
| | | Gef. | C | 83,05 | H 10,86 |

ββ) Darstellung von XVII

2,82 g (0,01 Mol) Phenol II werden in 100 ml thiophenfreiem Benzol gelöst und mit einer Lösung von 15 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 17 g Kaliumhydroxyd in 120 ml sauerstofffreiem Wasser in der unter a) 1. beschriebenen Weise dehydriert. Nach dem Abtrennen der wässrig-alkalischen Phase wird die Radikal-

lösung gewaschen und mit $Na_2SO_4$ getrocknet. Zu der Radikallösung gibt man auf einmal 1,44 g (0,005 Mol) Phenol XVI in Substanz, und schüttelt das Gemisch, bis kein fester Bodenkörper mehr vorhanden ist. Dabei geht die grüne Radikalfarbe über Blaugrün in Hellgelb über. Nach dem Einengen der Reaktionslösung auf etwa 10 ml und mehrtägigem Aufbewahren im Kühlschrank scheidet sich eine feinkristalline, gelbe Verbindung ab, die abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wird. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 50-70°) erhält man hellgelbe Kristalle, die unter Zers. von 133-141° schmelzen und Farbe und Schmp. schon nach kurzer Zeit, vor allem unter Lichteinfluss, ändern. Ausbeute: 0,45 g (31 % d.Th.).

5,099 mg Subst.: 15,670 mg $CO_2$, 4,840 mg $H_2O$

$C_{20}H_{30}O$ (286,4) Ber. C 83,87 H 10,55

Gef. C 83,82 H 10,63

0,1405 g Subst.: 10,9850 g Benzol, K 5,1, t = 0,216°

Mol.-Gew. 300 (nach Beckmann in Benzol)

γγ) Dehydrierung von XVI mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung: Darstellung von XVII

In einem Tropftrichter mit seitlichem Stickstoffanschluss werden 2,88 g (0,01 Mol) Phenol XVI in 100 ml thiophenfreiem Benzol gelöst. Dazu fügt man eine Lösung von 15 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 17 g Kaliumhydroxyd in 120 ml sauerstofffreiem Wasser. Beim Umschütteln des Gemisches färbt sich die benzolische Schicht tiefblau. Man schüttelt das Gemisch so lange auf der Maschine, bis die blaue Farbe über eine grüne Mischfarbe nach Gelb umgeschlagen ist. Hierzu sind etwa 30 Minuten erforderlich. Die Oxydationslösung wird abgetrennt und die benzolische Lösung so lange mit Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase völlig farblos ist und neutral reagiert. Nach dem Trocknen mit $Na_2SO_4$ wird die benzolische Lösung abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es hinterbleibt eine schmierige, gelbe Kristallmasse,

die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton und anschliessendem dreimaligen Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 50-70°) hellgelbe Kristalle ergibt, die unter Zers. von 133-141° schmelzen und mit dem unter ββ) beschriebenen Produkt XVII identisch sind.
Ausbeute: 2,3 g (80 % d.Th.).

ε) Umsetzung mit β-Thionaphthol: Darstellung von XVIII

0,8 g (0,005 Mol) β-Thionaphthol werden unter Stickstoff in 10 ml Benzol gelöst, und wie unter α) beschrieben, unter kräftigem Rühren mit 56 ml einer benzolischen Lösung von X umgesetzt, die insgesamt 1,41 g (0,005 Mol) Radikal X enthalten. Jeder einfallende Tropfen der Radilallösung wird sofort entfärbt. Gegen Ende der Umsetzung ist die Reaktionslösung schwach grünlich gefärbt. Der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende schmierige, braungelbe Rückstand wird mit Methanol angerieben. Dabei scheiden sich fast farblose Kristalle ab, die durch Digerieren mit Methanol von anhaftenden Schmieren befreit werden. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man farblose Kristalle, die bei 138,5-139,5° schmelzen: Di-β-naphthyldisulfid (XVIII) (Lit. Schmp.: 139°).
Ausbeute: 0,55 g (69 % d.Th.).

5. Umsetzungen von X mit Oximen

α) Umsetzung mit Fluorenonoxim: Darstellung von XIX

1,5 g (0,0077 Mol) Fluorenonoxim werden in einem 250 ml Dreihalskolben, welcher mit einem KPG-Rührer mit Stickstoffanschluss und einer Phenyllithiumbürette versehen ist, unter Stickstoff in 20 ml Benzol suspendiert. Unter Rühren lässt man zu der benzolischen Suspension aus der Phenyllithiumbürette 100 ml einer benzolischen Lösung von X tropfen, die insgesamt 4,32 g (0,0154 Mol) Radikal X enthalten. Die Radikallösung wird dabei sofort entfärbt, während das Oxim in Lösung geht. Nach Beendigung des

Zutropfens ist die Reaktionslösung gelb gefärbt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelber schmieriger Rückstand, aus dem sich beim Anreiben und Digerieren mit Methanol eine feinkristalline schwachgelbe Verbindung abscheidet. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Äthanol auf dem Wasserbad erhält man eine fast farblose, pulverige Substanz, die unter Zers. von 117-120° schmilzt.
Ausbeute: 3,2 g (87 % d.Th.).

4,320 mg Subst.: 13,180 mg $CO_2$, 2,690 mg $H_2O$

3,302 mg Subst.: 0,089 ccm $N_2$ (29°, 718 mm)

$C_{33}H_{33}NO_2$ (475,6) Ber. C 83,33 H 7,00 N 2,94

Gef. C 83,28 H 6,97 N 2,88

0,2072 g Subst.: 10,2450 g Benzol, K 5,1, t = 0,221°

Mol.-Gew. 464 (nach Beckmann in Benzol)

β) Umsetzung mit 2,6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1,4)-monoxim-(4): Darstellung von XX

1,88 g (0,008 Mol) 2,6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1,4)-monoxim-(4) werden unter Stickstoff in 20 ml Benzol suspendiert, und wie unter α) beschrieben, unter Rühren mit 80 ml einer benzolischen Lösung von X umgesetzt, die insgesamt 4,49 g (0,016 Mol) Radikal X enthalten. Nach Beendigung der Umsetzung ist die Reaktionslösung gelb gefärbt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbes Öl, aus dem sich beim Anreiben und Digerieren mit Methanol gelbe Kristalle ausscheiden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol auf dem Wasserbad erhalt man gelbe, lichtempfindliche Kristalle, die unter Zers. von 135-136° schmelzen.
Ausbeute: 3,1 g (75 % d.Th.).

5,045 mg Subst.: 14,650 mg $CO_2$, 3,980 mg $H_2O$

3,107 mg Subst.: 0,078 ccm $N_2$ (25°, 732 mm)

$C_{34}H_{45}NO_3$ (515,7) Ber. C 79,19 H 8,80 N 2,72

Gef. C 79,26 H 8,83 N 2,77

0,2432 g Subst.: 10,8145 g Benzol, K 5,1, t = 0,219°

Mol.-Gew. 520 (nach Beckmann in Benzol)

γ) Umsetzung mit Benzophenonoxim: Darstellung von XXI

1,57 g (0,008 Mol) Benzophenonoxim werden unter Stickstoff in 20 ml Benzol suspendiert, und wie unter α) beschrieben, unter Rühren mit 80 ml einer benzolischen Lösung von X umgesetzt, die insgesamt 4,49 g (0,016 Mol) Radikal X enthalten. Nach Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbes Öl, das in heissem Äthanol gelöst wird. Nach längerem Aufbewahren bei -10° kristallisieren 2,2 g einer fast farblosen Substanz aus. Zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol auf dem Wasserbad ergibt farblose, lichtempfindliche Kristalle, die unter Zers. von 106-107,5° schmelzen.

Ausbeute: 2,2 g (57 % d.Th.).

4,944 mg Subst.: 15,035 mg $CO_2$, 3,220 mg $H_2O$

3,158 mg Subst.: 0,090 ccm $N_2$ (29°, 726 mm)

$C_{33}H_{35}NO_2$ (477,6) Ber. C 82,98 H 7,38 N 2,93

Gef. C 83,03 H 7,30 N 3,08

0,2368 g Subst.: 10,0105 g Benzol, K 5,1, t = 0,253°

Mol.-Gew. 474 (nach Beckmann in Benzol)

6. Umsetzung von X mit 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1)

α) Darstellung von 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1)

Die Darstellung des Radikaldimeren erfolgt nach der von K.Dimroth angegebenen Vorschrift[4] durch Dehydrierung einer gesättigten benzolischen Lösung von 2,4,6-Triphenyl-phenol-(1) mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung. Man erhält farblose, feine Kristalle, die unter vorherigem Sintern bei 145-150° unter Zers. schmelzen.

β) Darstellung von XXII

0,64 g (0,002 Mol) des Dimeren von 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) werden in einem 100 ml Dreihalskolben, welcher mit einem KPG-Rührer mit Stickstoffanschluss und einer Phenyllithiumbürette versehen ist, unter Stickstoff in 20 ml Benzol gelöst. Unter Rühren lässt man zu der rotviolett gefärbten benzolischen Lösung aus der Phenyllithiumbürette 21 ml einer benzolischen Lösung von X tropfen, die insgesamt 0,56 g (0,002 Mol) Radikal X enthalten. Dabei hellt sich die Farbe der Reaktionslösung langsam auf, die gegen Ende der Umsetzung eine schwache grün-rosa Mischfärbung zeigt. Anschliessend wird das Lösungsmittel unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad im Vakuum abgezogen. Es hinterbleibt ein schmieriger, gelber Rückstand, aus dem sich beim Anreiben und Digerieren mit Petroläther fast farblose Kristalle abscheiden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 50-70°) erhält man farblose, grobe Kristalle, die bei 128-130° unter Zers. schmelzen.
Ausbeute: 1 g (83 % d.Th.).

4,979 mg Subst.: 15,975 mg $CO_2$, 3,200 mg $H_2O$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{44}H_{42}O_2$ | (602,7) | Ber. | C | 87,67 | H 7,02 |
| | | Gef. | C | 87,54 | H 7,20 |

7. Umsetzungen von X mit aromatischen Aldehyden

α) Umsetzung mit Benzaldehyd

αα) Darstellung von XXIII und XXIV

11,29 g (0,04 Mol) Phenol II werden in 100 ml Petroläther (Sdp. 50-70°) gelöst und mit einer Lösung von 22,5 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 25 g Kaliumhydroxyd in 120 ml sauerstofffreiem Wasser in der unter a) 1. beschriebenen Weise dehydriert. Nach dem Abtrennen der Oxydationslösung wird die Radikallösung gewaschen und mit $Na_2SO_4$ getrocknet. Zu der Radikallösung gibt man auf einmal eine Lösung von 2,12 g (0,02 Mol) frisch destilliertem Benzaldehyd in 20 ml Petroläther und schüttelt das Gemisch bis zur Entfärbung nach Hellgelb, wozu etwa 4 Stunden erforderlich sind. Anschliessend wird das Lösungsmittel unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad im Vakuum abgezogen. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, welches in 15 ml Methanol aufgenommen wird. Nach mehrstündigem Aufbewahren im Kühlschrank scheiden sich schmierige, gelbliche Kristalle aus, die nach dem Abpressen auf Ton in Benzol gelöst werden. Die benzolische Lösung wird mehrmals mit 2 n KOH ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Auszüge mit Salzsäure erhält man eine farblose Substanz, die abgesaugt und getrocknet wird. Zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 50-70°) ergibt farblose, glänzende Nadeln (XXIII) vom Schmp. 153-154°.
Ausbeute: 0,5 g (7,6 % d.Th.).

4,748 mg Subst.: 14,620 mg $CO_2$, 2,870 mg $H_2O$

$C_{23}H_{22}O_2$ (330,4) Ber. C 83,60 H 6,71

Gef. C 84,00 H 6,76

0,0997 g Subst.: 8,6211 g Benzol, K 5,1, t = 0,174°

Mol.-Gew. 339 (nach Beckmann in Benzol)

Die ausgeschüttelte benzolische Lösung wird alkalifrei gewaschen und mit $Na_2SO_4$ getrocknet. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum auf dem Wasserbad hinterbleibende kristalline Rückstand ergibt nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 50-70°) farblose Kristalle (XXIV) vom Schmp. 161-162°.
Ausbeute: 3,3 g (43 % d.Th.).

5,257 mg Subst.: 16,170 mg $CO_2$, 3,610 mg $H_2O$

$C_{27}H_{30}O_2$ (386,5) Ber. C 83,90 H 7,82
Gef. C 83,98 H 7,69

0,1734 g Subst.: 10,8435 g Benzol, K 5,1, t = 0,225°
Mol.-Gew. 362 (nach Beckmann in Benzol)

ββ) Umsetzung des Lithiumsalzes von II mit Benzoylchlorid: Darstellung des Benzoats von II (XXIV)

2,061 g (0,0073 Mol) Phenol II werden unter Stickstoff in 20 ml absolutem Petroläther gelöst und unter kräftigem Rühren mit 25 ml einer Lösung von n-Butyllithium[42] in Petroläther versetzt, die insgesamt 0,467 g (0,0073 Mol) n-Butyllithium enthalten. Die erhaltene Lithium-phenolat-Lösung wird tropfenweise unter Stickstoff mit 1,4 g (0,01 Mol) Benzoylchlorid versetzt. Dabei fällt ein voluminöser, farbloser Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wird noch eine halbe Stunde lang weiter gerührt. Anschliessend wird der Niederschlag abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 50-70°) erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 161-162°, Mischschmp. mit XXIV 160-161°.
Ausbeute: 2,5 g (88 % d.Th.).

β) Umsetzung mit 4-Formyl-diphenyl

αα) Darstellung von 4-Formyl-diphenyl

Die Darstellung von 4-Formyl-diphenyl erfolgt nach einer von D.H.Hey angegebenen Vorschrift[52] durch Gattermann-Koch-Synthese mit Diphenyl. Man erhält schwachgelbe Blättchen vom Schmp. 59-60° (Lit. Schmp.: 60°).

ββ) Darstellung von XXV

8,47 g (0,03 Mol) Phenol II werden in 100 ml thiophenfreiem Benzol gelöst und mit einer Lösung von 22,5 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 25 g Kaliumhydroxyd in 120 ml sauerstofffreiem Wasser in der unter a) 1. beschriebenen Weise dehydriert. Nach dem Abtrennen der Oxydationslösung wird die benzolische Radikallösung gewaschen und mit $Na_2SO_4$ getrocknet. Zu der Radikallösung gibt man nun 2,73 g (0,015 Mol) 4-Formyl-diphenyl in Substanz und schüttelt das Gemisch bis zum Verschwinden der Radikalfarbe, wozu etwa 12 Stunden erforderlich sind. Nach der Entfärbung wird das Lösungsmittel unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad im Vakuum abgezogen. Es hinterbleibt ein zähes, gelbes Öl, welches im Hochvakuum getrocknet wird. Beim Anreiben mit Methanol erhält man eine schwach gelbe, pulvrige Substanz, die durch Digerieren mit Methanol und Abpressen auf Ton von Schmieren befreit wird. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 130-150°) erhält man nebeneinander farblose und gelbe Kristalle, die durch Auslesen getrennt werden. Die farblosen Kristalle (XXV) zeigen nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Benzol einen Schmp. von 156-156,5°).
Ausbeute: 3 g (43 % d.Th.).

4,909 mg Subst.: 15,395 mg $CO_2$, 3,320 mg $H_2O$

$C_{33}H_{34}O_2$ (462,6) Ber. C 85,67 H 7,41
Gef. C 85,59 H 7,57

0,2145 g Subst.: 11,1073 g Benzol, K 5,1, t = 0,221°

Mol.-Gew. 446 (nach Beckmann in Benzol)

Die gelben Kristalle werden dreimal aus Benzol umkristallisiert. Man erhält eine hellgelbe, pulvrige Verbindung, die unter Zers. von 193,5-194,5° schmilzt.
Ausbeute: 0,8 g .

5,127 mg Subst.: 16,145 mg $CO_2$, 2,920 mg $H_2O$

4,168 mg Subst.: 1,036 mg $J_2$

wahrscheinliche Summenformel: $C_{29}H_{26}O_2$ (406,5)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C | 85,68 | H | 6,44 | O 7,87 |
| gef. | C | 85,97 | H | 6,38 | O 7,83 |

0,1755 g Subst.: 10,9042 g Benzol, K 5,1, t = 0,217°

Mol.-Gew. 378 (nach Beckmann in Benzol)

γ) Umsetzung mit 4-Nitrobenzaldehyd: Darstellung von XXVI

5,64 g (0,02 Mol) Phenol II werden in 75 ml thiophenfreiem Benzol gelöst und mit einer Lösung von 15 g Kaliumhexacyanoferrat (III) und 17 g Kaliumhydroxyd in 120 ml sauerstofffreiem Wasser in der unter a) 1. beschriebenen Weise dehydriert. Nach dem Abtrennen der Oxydationslösung wird die benzolische Radikallösung gewaschen und mit $Na_2SO_4$ getrocknet. Die Radikallösung wird mit einer Lösung von 1,51 g (0,01 Mol) 4-Nitrobenzaldehyd in 25 ml Benzol versetzt. Dann wird das Gemisch bis zum Verschwinden der Radikalfarbe geschüttelt. Die Entfärbungsdauer beträgt etwa 20 Stunden. Nach der Entfärbung wird das Lösungsmittel unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad im Vakuum abgezogen. Aus dem hinterbleibenden rötlichen Öl scheidet sich beim Anreiben mit Petroläther (Sdp. 30-50°) eine gelbliche Substanz ab, die durch Digerieren mit Petroläther von anhaftenden Schmieren befreit wird. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von wenig Benzol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 185-186°.
Ausbeute: 2,0 g (46 % d.Th.).

5,042 mg Subst.: 13,935 mg $CO_2$, 3,030 mg $H_2O$

3,005 mg Subst.: 0,089 ccm $N_2$ (30°, 723 mm)

4,483 mg Subst.: 12,360 mg $CO_2$, 2,590 mg $H_2O$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{27}H_{29}NO_4$ (431,5) | Ber. | C | 75,15 | H | 6,77 | N 3,25 |
| | Gef. | C | 75,46 | H | 6,73 | N 3,18 |
| | | C | 75,22 | H | 6,47 | |

8. Umsetzung von X mit Methanol

α) Darstellung von XXVII

11,29 g (0,04 Mol) Phenol II werden in 10 ml thiophenfreiem Benzol gelöst und mit einer Lösung von 22,5 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 25 g Kaliumhydroxyd in 120 ml sauerstofffreiem Wasser in der unter a) 1. beschriebenen Weise dehydriert. Die Oxydationslösung wird abgetrennt und die ölige, grüne Radikallösung solange mit Wasser gewaschen, bis die wässrige Schicht neutral reagiert. Dann fügt man 50 ml Methanol zu und lässt das Gemisch unter Stickstoff stehen. Nach einigen Stunden beginnen sich Kristalle abzuscheiden, während sich die Farbe der Lösung langsam aufhellt. Nach 24-stündigem Stehen ist die Lösung nur noch ganz schwach grün gefärbt, und es haben sich grosse, schwach grünlich gefärbte Kristalle abgeschieden, die abfiltriert und mit Petroläther gewaschen werden. Anschliessend werden die als Rohprodukt erhaltenen Kristalle fünfmal im Doppelschlenkrohr unter Stickstoff umkristallisiert. Dazu löst man sie bei 30° in möglichst wenig absolutem Benzol, filtriert die Lösung in den anderen Schenkel des Schlenkrohrs und setzt dann absolutes Methanol zu. Dabei tritt rasch Kristallisation ein, die durch Kühlen vervollständigt wird. Man erhält farblose, feine Kristalle, die bei 151-152° unter Zers. schmelzen (ab 145° tritt zunehmende Grünfärbung ein).

**Ausbeute:** 6,3 g .

4,512 mg Subst.: 14,110 mg $CO_2$, 3,510 mg $H_2O$

4,287 mg Subst.: 0,871 mg $J_2$

4,779 mg Subst.: 14,970 mg $CO_2$, 3,670 mg $H_2O$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{56}H_{66}O_3$ (787,1) | Ber. | C | 85,46 | H | 8,45 | O 6,10 |
| | Gef. | C | 85,32 | H | 8,71 | O 6,40 |
| | | C | 85,48 | H | 8,60 | |

0,223 g Subst.: 10,7796 g Benzol, K 5,1, t = 0,148°

0,241 g Subst.: 13,1364 g Dioxan, K 4,6, t = 0,118°

Mol.-Gew. 713 bzw. 715 (nach Beckmann in Benzol bzw. in Dioxan)

Aus der nach Isobutylen riechenden Mutterlauge von XXVII wird ein Teil des Lösungsmittels auf dem Wasserbad in eine gekühlte Vorlage abdestilliert. Eine Probe des Destillates wird gaschromatographisch untersucht. Dabei wird Isobutylen nachgewiesen. Anschliessend wird die Mutterlauge unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Dabei hinterbleibt ein schmieriger, gelber Rückstand, der in Methanol gelöst und abfiltriert wird. Nach längerem Stehen scheidet sich eine schmierig-kristalline Substanz aus, die durch Abpressen auf Ton und Digerieren mit wenig kaltem Methanol von Schmieren befreit wird. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol ergibt farblose Kristalle vom Schmp. 56-57°. Mischschmp. mit II 56-57°. Ausbeute: 1,3 g (12 % d.Th.).

αα) Katalytische Hydrierung von XXVII: Bildung von XXVIII und II

2 g (0,0025 Mol) XXVII werden in 15 ml absolutem Dioxan suspendiert und bei Raumtemperatur und Normaldruck mit Platin als Katalysator hydriert. Während der Wasserstoffaufnahme geht die ungelöste Substanz langsam in Lösung. Nach etwa 15 Stunden wird kein Wasserstoff mehr aufgenommen. Gleichzeitig ist die hellgrüne Lösung entfärbt. Die Lösung wird vom Platin abfiltriert und in 400 ml kaltes Wasser eingegossen. Dabei scheidet sich ein dickes, farbloses Öl ab, welches nach dem Abtrennen der wässrigen Dioxan-Lösung in heissem Methanol gelöst wird. Beim Abkühlen scheidet sich eine farblose Verbindung ab, die von der methanolischen Mutterlauge abgesaugt und mit Methanol gewaschen wird. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man grosse, farblose Kristalle (XXVIII) vom Schmp. 157,5-158,5°.
Ausbeute: 1,25 g (97 % d.Th.).

4,921 mg Subst.: 15,390 mg $CO_2$, 3,580 mg $H_2O$

4,520 mg Subst.: 0,952 mg $J_2$

5,154 mg Subst.: 16,140 mg $CO_2$, 3,910 mg $H_2O$

3,788 mg Subst.: 0,790 mg $J_2$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{36}H_{42}O_2$ (506,7) | Ber. | C | 85,33 | H | 8,35 | O | 6,31 |
| | Gef. | C | 85,37 | H | 8,14 | O | 6,64 |
| | | C | 85,48 | H | 8,49 | O | 6,57 |

0,2189 g Subst.: 10,2357 g Benzol, K 5,1, t = 0,232°
Mol.-Gew. 470 (nach Beckmann in Benzol)

394,7 mg Subst. (in Anisol): 19,8 ccm $CH_4$ (24°, 738,2 mm)
Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:
Ber. $CH_4$ 17,47 Gef. $CH_4$ 17,67 (101 % d.Th.)

Beim Eindunsten der methanolischen Mutterlauge von XXVIII hinterbleibt ein fast farbloses Öl, welches im Laufe einiger Wochen kristallisiert. Man digeriert mit wenig eiskaltem Methanol und

kristallisiert dann einmal aus Methanol um. Dabei erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 57-58°. Mischschmp. mit II 57-58°. Ausbeute: 0,4 g (55 % d.Th.).

ββ) Reduktive Spaltung von XXVII mit $NaBH_4$: Bildung von XXVIII und II

5 g (0,0063 Mol) XXVII werden in einer Mischung von 75 ml Benzol und 50 ml Methanol gelöst. Zu der hellgrünen Lösung gibt man unter kräftigem Rühren anteilsweise festes $NaBH_4$. Immer, wenn sich zwei Schichten ausbilden, wird Methanol zugefügt, bis Homogenisierung der Reaktionslösung eintritt. Dabei erwärmt man gelegentlich auf 40°, um die Reduktion in Gang zu halten. Im Laufe von etwa 3 Stunden werden insgesamt 10 g $NaBH_4$ und 250 ml Methanol zugegeben. Die Reduktion ist dann beendet und die Reaktionslösung ist farblos geworden. Die Lösung wird nun bis zur schwach sauren Reaktion mit verdünnter Salzsäure versetzt. Dabei bilden sich zwei Schichten aus. Die obere, benzolische Schicht wird abgetrennt und die wässrig-methanolische Lösung mit Benzol ausgeschüttelt. Anschliessend wird die benzolische Lösung mit Wasser säurefrei gewaschen und mit $Na_2SO_4$ getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wird das Benzol unter Erwärmen auf dem Wasserbad im Vakuum abgezogen. Es hinterbleibt ein gelbrotes Öl, welches in heissem Methanol gelöst wird. Beim Abkühlen scheiden sich 2,2 g grosse, fast farblose Kristalle ab, die von der methanolischen Mutterlauge abgesaugt und mit Methanol gewaschen werden. Die erhaltenen Kristalle werden in Petroläther (Sdp. 50-70°) gelöst und über eine mit saurem $Al_2O_3$ beschickte Säule chromatographisch gereinigt. Beim Eindunsten des Eluats erhält man farblose Kristalle, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol von 157,5-158,5° schmelzen. Mischschmp. mit XXVIII 157,5-158,5°.

Ausbeute: 2,2 g (68 % d.Th.).

Beim Eindunsten der methanolischen Mutterlauge hinterbleibt eine braungelbe Schmiere, die im Exsikkator durch Evakuieren über festem Kaliumhydroxyd von Methanol befreit wird. Anschlies-

send wird die Schmiere in Petroläther (Sdp. 50-70°) aufgenommen und die Lösung über eine mit saurem $Al_2O_3$ beschickte Säule chromatographisch gereinigt. Das beim Eindunsten des Eluats hinterbleibende farblose Öl wird in Methanol aufgenommen. Nach mehrtägigem Stehen bei -10° kristallisiert eine farblose Verbindung aus, die durch Digerieren mit wenig eiskaltem Methanol von Schmieren befreit wird. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol ergibt farblose Kristalle vom Schmp. 56-57°. Mischschmp. mit II 56-57°.
Ausbeute: 0,8 g (45 % d.Th.).

γγ) Umsetzung von XXVIIIa mit II: Darstellung von XXVII

0,38 g (0,00075 Mol) Phenol XXVIII werden in 50 ml Petroläther (Sdp. 50-70°) gelöst und mit einer Lösung von 5 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 5,5 g Kaliumhydroxyd in 50 ml sauerstofffreiem Wasser in der unter a) 1. beschriebenen Weise dehydriert. Nach dem Abtrennen der Oxydationslösung wird die hellgrüne Lösung von XXVIIIa alkalifrei gewaschen und mit $Na_2SO_4$ getrocknet. Dann gibt man zu der Radikallösung eine Lösung von 0,106 g (0,000375 Mol) Phenol II in 10 ml Petroläther. Dabei tritt ganz kurzzeitig eine geringe Farbänderung der Reaktionslösung ein. Die hellgrüne Reaktionslösung wird unter Stickstoff in ein Destillationsgefäss übergeführt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei 30° im Vakuum hinterbleibt ein voluminöser, farbloser Schaum, der beim Trocknen im Vakuum zu Flittern zusammenfällt. Man digeriert mit Petroläther, saugt ab, und kristallisiert unter Stickstoff aus Benzol/Methanol um. Dabei erhält man farblose, feine Kristalle, die bei 150-151° unter Zers. schmelzen. Mischschmp. mit XXVII 150-151°.
Ausbeute: 0,28 g (95 % d.Th.).

β) Versuche zur Aufklärung der Methanolreaktion

αα) Umsetzung von X mit Äthanol: Bildung von Acetaldehyd und II

11,29 g (0,04 Mol) Phenol II werden in 10 ml thiophenfreiem Benzol gelöst und mit einer Lösung von 22,5 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 25 g Kaliumhydroxyd in 120 ml sauerstofffreiem Wasser in der unter a) 1. beschriebenen Weise dehydriert. Nach dem Abtrennen der Oxydationslösung wird die Radikallösung gewaschen und mit 50 ml Äthanol versetzt. Die grüne Farbe der Reaktionslösung hellt sich im Laufe einiger Stunden langsam auf, ohne dass Kristallabscheidung stattfindet. Gleichzeitig tritt intensiver Geruch nach Acetaldehyd auf. Nach 24 Stunden ist die Lösung praktisch entfarbt. Anschliessend wird das Lösungsmittel unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad in eine gekühlte Vorlage abdestilliert. Eine Probe des Destillats wird gaschromatographisch untersucht. Dabei wird Acetaldehyd nachgewiesen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbrotes, hochviskoses Öl, welches im Vakuum getrocknet und anschliessend fraktioniert destilliert wird. Als Hauptfraktion der Vakuumdestillation gehen bei 205°/15 mm 7,4 g eines gelben Öls über. Beim Animpfen mit II und Anreiben mit Methanol tritt Kristallisation ein. Einmaliges Umkristallisieren aus Methanol ergibt farblose Kristalle vom Schmp. 56-57°. Mischschmp. mit II 56-57°.
Ausbeute: 7,4 g (65 % d.Th.).

ββ) Umsetzung von X mit Benzylalkohol: Bildung von Benzaldehyd und II

5,64 g (0,02 Mol) Phenol II werden in 10 ml thiophenfreiem Benzol gelöst und mit einer Lösung von 15 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 17 g Kaliumhydroxyd in 120 ml sauerstofffreiem Wasser in der unter a) 1. beschriebenen Weise dehydriert. Die Oxydationslösung wird abgetrennt und die Radikallösung neutral gewaschen. Nach Zugabe von 20 ml Benzylalkohol lässt man das Reaktionsgemisch unter Stickstoff stehen. Nach einer Stunde ist

die Reaktionslösung nach Hellgelb entfärbt, wobei intensiver Geruch nach Benzaldehyd auftritt. Bei der anschliessenden fraktionierten Destillation im Vakuum geht bei 190°/12 mm ein hochviskoses, gelbes Öl über, welches beim Animpfen mit II und Anreiben mit Methanol kristallin erstarrt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp.56-57°. Mischschmp. mit II 56-57°.
Ausbeute: 4,3 g (76 % d.Th.).

Im Vorlauf der das Phenol II enthaltenden Fraktion wird Benzaldehyd als 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon nachgewiesen. Schmp. 231-233° (Lit. Schmp.: 237°).

d) Chemische Eigenschaften von II

1. Umsetzung von II mit konz. Salpetersäure: Darstellung von XXIX

5,64 g (0,02 Mol) Phenol II werden in 30 ml Eisessig gelöst. Zu der Lösung fügt man unter Aussenkühlung mit Eiswasser und kräftigem Schütteln tropfenweise 3 ml konz. Salpetersäure, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung auf +5° gehalten wird. Die Kühlung wird entfernt, während die gelbrote Lösung weiter geschüttelt wird. Nach wenigen Minuten scheidet sich eine voluminöse, hellgelbe Verbindung ab, die sofort scharf abgesaugt und mit Eisessig gewaschen wird. Die erhaltene Verbindung schmilzt unter Zers. von 68-70°.
Ausbeute: 5,6 g (86 % d.Th.).

2. Umsetzung von XXIX mit rauchender Salpetersäure: Darstellung von XXX

3,27 g (0,01 Mol) XXIX werden in 10 ml Eisessig suspendiert. Zu der Suspension tropft man unter Aussenkühlung mit Eiswasser und kräftigem Schütteln 5 ml rauchende Salpetersäure, wobei die Temperatur auf +5° gehalten wird. Anschliessend lässt man das Gemisch unter Aussenkühlung mit Eiswasser stehen, wobei gelegent-

lich umgerührt wird. Dabei findet eine langsame, unter Stickoxydentwicklung verlaufende Umwandlung von XXIX in XXX statt. Nach 2 Stunden ist die Reaktion beendet. Die gebildete gelbe Verbindung wird von der rotgefärbten Lösung abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man hellgelbe Nadeln, die unter Zers. von 201,5-202,5° schmelzen.
**Ausbeute:** 2,4 g (92 % d.Th.).

4,910 mg Subst.: 9,980 mg $CO_2$, 1,430 mg $H_2O$

2,848 mg Subst.: 0,267 ccm $N_2$ (29°, 730 mm)

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_8N_2O_5$ (260,2) | Ber. | C | 55,39 | H | 3,09 | N | 10,76 |
| | Gef. | C | 55,46 | H | 3,26 | N | 10,18 |

3. Umsetzung von II mit rauchender Salpetersäure:

Darstellung von XXX

2,82 g (0,01 Mol) Phenol II werden in 10 ml Eisessig gelöst. Zu der Lösung tropft man unter Aussenkühlung mit Eiswasser und kräftigem Schütteln 5 ml rauchende Salpetersäure, wobei die Temperatur auf +5° gehalten wird. Die Lösung färbt sich sofort gelbrot und erstarrt nach kurzer Zeit unter Abscheidung eines gelbroten Kristallbreis. Man lässt das Reaktionsgemisch 2 Stunden unter gelegentlichem Umrühren in der Kühlflüssigkeit stehen. Dabei werden Stickoxyde abgespalten. Nach anschliessendem Stehen über Nacht bei Raumtemperatur wird die ausgefallene gelbe Verbindung von der rotgefärbten Lösung abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol und anschliessendem zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man hellgelbe Kristalle, die unter Zers. von 201,5-202,5° schmelzen. **Mischschmp. mit XXX** 201,5-202,5°.
**Ausbeute:** 2,1 g (80 % d.Th.).

D. Umsetzung von 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) mit Fluorenonoxim: Darstellung von XXXI

0,290 g (0,0015 Mol) Fluorenonoxim werden in einem 250 ml Dreihalskolben, welcher mit einem KPG-Rührer mit Stickstoffanschluss und einer Phenyllithiumbürette versehen ist, unter Stickstoff in 20 ml Aceton gelöst. Unter kräftigem Rühren lässt man dazu aus der Phenyllithiumbürette eine Lösung von 0,960 g (0,003 Mol) des Dimeren von 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-(1) in 100 ml Aceton tropfen. Jeder einfallende Tropfen der Radikallösung wird sofort entfärbt. Nach Beendigung des Zutropfens ist die Reaktionslösung gelb gefärbt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbroter schmierig-kristalliner Rückstand, der durch Digerieren mit Aceton von anhaftenden Schmieren befreit wird. Zweimaliges Umkristallisieren aus Aceton unter ganz schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad ergibt hellgelbe, lichtempfindliche Kristalle, die unter Zers. von 139-141° schmelzen.
Ausbeute: 0,45 g (58 % d.Th.).

4,830 mg Subst.: 15,260 mg $CO_2$, 2,220 mg $H_2O$

3,302 mg Subst.: 0,088 ccm $N_2$ (26°, 714 mm)

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{37}H_{25}NO_2$ (515,6) | Ber. | C | 86,19 | H | 4,89 | N 2,72 |
| | Gef. | C | 86,25 | H | 5,14 | N 2,86 |

## Literaturverzeichnis


1) E.Müller u. K.Ley, Z.Naturforsch. 8b, 694 (1953)
E.Müller u. K.Ley, Chem.Ber. 87, 922 (1954); vgl. auch
C.D.Cook, J.org.Chemistry 18, 261 (1953)
C.D.Cook u. R.C.Woodworth, J.Amer.chem.Soc. 75, 6242 (1953)

2) E.Müller, K.Ley, K.Scheffler u. R.Mayer, Chem.Ber. 91, 2682 (1958), 10.Mitt.

3) C.D.Cook, E.S.English u. R.J.Wilson, J.org.Chemistry 23, 755 (1958), 6.Mitt.

4) K.Dimroth, F.Kalk u. G.Neubauer, Chem.Ber. 90, 2058 (1957)

5) K.Ley, E.Müller, R.Mayer u. K.Scheffler, Chem.Ber. 91, 2670 (1958)

6) E.Müller, K.Ley u. W.Kiedaisch, Chem.Ber. 87, 1605 (1954)

7) E.Müller, K.Ley u. W.Kiedaisch, Chem.Ber. 88, 1819 (1955)

8) E.Müller, K.Ley u. G.Schlechte, Chem.Ber. 90, 2660 (1957)

9) K.Ley, E.Müller u. W.Schmidhuber, Angew.Chem. 70, 75 (1958)

10) St.Goldschmidt, Ber.dtsch.chem.Ges. 55, 3194 (1922)
St.Goldschmidt, E.Schulz u. H.Bernard, Liebigs Ann.Chem. 478, 1 (1930); vgl. aber
E.Müller, K.Schurr u. K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 627, 132 (1959)

11) K.Ziegler u. L.Ewald, Liebigs Ann.Chem. 473, 163 (1929)
K.Ziegler, Ph.Orth u. K.Weber, Liebigs Ann.Chem. 504, 131 (1933)

12) K.Dimroth, F.Kalk, R.Sell u. K.Schlömer, Liebigs Ann.Chem. 624, 51 (1959)

13) E.Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, 2.Aufl., Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957,
a) S.391, b) S.393

14) G.H.Stillson, D.W.Sawyer u. C.K.Hunt, J.Amer.chem.Soc. 67, 303 (1945)

15) H.A.Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, S. 377, 378, 535

16) Amer.Pat. 2 181 823 v. 28.11.1939, Erf. D.R.Stevens u. J.E.Nickels; C.A. 34, 1994[9] (1940)

17) Amer.Pat. 2 248 827 v. 8.7.1940, Erf. D.R.Stevens u. W.A.Gruse; C.A. 35, 7176[8] (1941)

18) N.D.Coggeshall, J.Amer.chem.Soc. 69, 1620 (1947)

19) E.Müller, A.Schick u. K.Scheffler, Chem.Ber. 92, 474 (1959)

20) J.E.Wertz, C.F.Koelsch u. J.L.Vivo, J.chem.Physics 23, 2194 (1955)

21) W.R.Hatchard, R.G.Lipscomb u. F.W.Stacey, J.Amer.chem.Soc. 80, 3636 (1958)

22) H.S.Jarret u. G.J.Sloan, J.chem.Physics 22, 1783 (1954)

23) Vgl. auch C.D.Cook u. N.D.Gilmour, J.org.Chemistry 25, 1429 (1960)

24) E.Müller, R.Mayer, B.Narr, A.Schick u. K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 1 (1961)

25) B.Narr, Dissertation Tübingen, 1962

26) R.Mayer, Dissertation Tübingen, 1959

27) K.Ley u. E.Müller, Chem.Ber. 89, 1402 (1956)

28) Vgl. auch W.Otting u. G.Staiger, Chem.Ber. 88, 828 (1955)

29) E.Müller, A.Schick, R.Mayer u. K.Scheffler, Chem.Ber. 93, 2649 (1960)

30) K.Ley, E.Müller u. G.Schlechte, Chem.Ber. 90, 1530 (1957)

31) S.L.Cosgrove u. W.A.Waters, J.chem.Soc. (London) 1951, 388

32) C.D.Cook, N.G.Nast u. H.R.Flanagan, J.Amer.chem.Soc. 77, 1783 (1955)

33) E.Müller, A.Rieker, K.Ley, R.Mayer u. K.Scheffler, Chem.Ber. 92, 2278 (1959)

34) K.Ley, E.Müller u. K.Scheffler, Angew.Chem. 70, 74 (1958)

35) Vgl. auch E.Müller, R.Mayer, B.Narr, A.Rieker u. K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 25 (1961)

36) G.Schlechte, Dissertation Tübingen, 1961

37) L.I.Bellamy, Ultrarotspektren und chemische Konstitution, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1955, a) S.89, b) S.105

38) K.J.Sax, W.S.Saari, C.L.Mahoney u. J.M.Gordon, J.org.Chemistry 25, 1590 (1960)

39) C.D.Cook u. B.E.Norcross, J.Amer.chem.Soc. 81, 1176 (1959)

40) Vgl. auch E.Müller, R.Mayer, U.Heilmann u. K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 66 (1961)

41) C.D.Cook, D.A.Kuhn u. P.Fianu, J.Amer.chem.Soc. 78, 2002 (1956)
42) H.Gilman, J.A.Beel, C.G.Braunen, M.W.Bullock, G.E.Dunn u. L.S.Miller, J.Amer.chem.Soc. 71, 1499 (1949)
43) E.Müller, Fortschr.chem.Forsch. 1, 393 (1949)
44) E.Müller u. W.Bunge, Ber.dtsch.chem.Ges. 69, 2171 (1936)
45) V.Prey, Ber.dtsch.chem.Ges. 76, 156 (1943)
46) Vgl. auch J.H.Merz u. W.A.Waters, Diss. Faraday Soc. 2, 179 (1947)
47) K.Dimroth, Angew.Chem. 72, 714 (1960)
48) E.Müller, K.Ley u. W.Schmidhuber, Chem.Ber. 89, 1738 (1956)
49) Vgl. auch K.H.Hauser, Z.Naturforsch. 11a, 20 (1956)
50) F.Meyer u. G.Ronge, Angew.Chem. 52, 637 (1939)
51) H.Hart u. F.Cassis, J.Amer.chem.Soc. 73, 3191 (1951)
52) D.H.Hey, J.chem.Soc. (London) 1931, 2476

# L e b e n s l a u f

Ich wurde am 15.September 1927 in Ravensburg geboren. Von 1934-1938 besuchte ich die dortige Volksschule und anschliessend bis zur 5. Klasse die Oberrealschule. Im Juni 1943 wurde ich als Luftwaffenhelfer eingezogen. Ich besuchte die 6. Klasse und bis zur Einberufung zur Wehrmacht im November 1944 die 7. Klasse in der bei der Flakgruppe Friedrichshafen eingerichteten Oberschule. Bis 30.November 1948 war ich in französischer Kriegsgefangenschaft. Von Oktober 1949 bis September 1951 besuchte ich die Chemieschule Dr. Grübler in Isny. Nach bestandener Abschlussprüfung nahm ich an einem achtmonatigen Kurs am Leibniz-Kolleg der Universität Tübingen teil. Im Sommersemester 1952 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Tübingen. Am 8.November 1954 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung und am 18.November 1957 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Seit Januar 1958 war ich mit der Durchführung meiner Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren: K.Brodersen, H.Hellmann, H.Hölder, A.Knappwost, G.Kortüm, W.Kossel, G.Möllenstedt, Eugen Müller, W.Rüdorff, O.Schindewolf, R.Schönenberg und G.Wittig.